

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

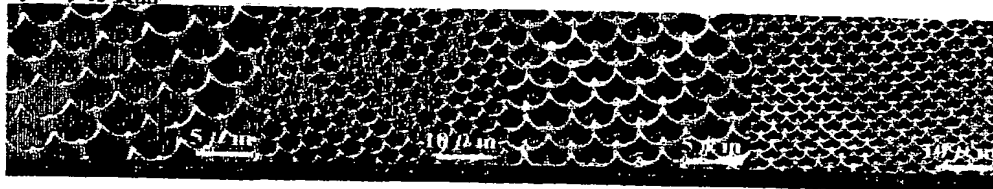
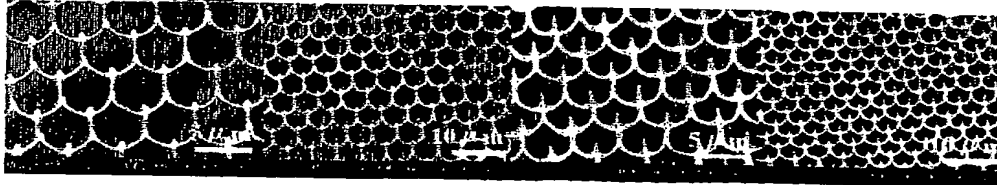
(10) 国際公開番号
WO 2004/048064 A1

- (51) 国際特許分類: B29C 41/12, 41/36, TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
B29D 28/00, C12M 3/00, C08J 9/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015171 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 賢 (TANAKA, Masaru) [JP/JP]; 〒001-0023 北海道札幌市北区北 2 3 条西 1 3 丁目 1 0-3 0 1 Hokkaido (JP). 下村 政嗣 (SHIMOMURA, Masatsugu) [JP/JP]; 〒004-0071 北海道札幌市厚別区厚別北 1 条 1 丁目 9-1 Hokkaido (JP). 竹林 允史 (TAKE-BAYASHI, Masafumi) [JP/JP]; 〒060-0811 北海道札幌市北区北 1 1 条西 1 丁目 1 3-2-3 0 1 Hokkaido (JP). 薮 浩 (YABU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒065-0028 北海道札幌市東区北 2 8 条東 2 丁目 2-7-4 0 1 Hokkaido (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-344513 2002 年 11 月 27 日 (27.11.2002) JP
特願 2003-356881 2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND (74) 代理人: 森竹 義昭, 外 (MORITAKE, Yoshiaki et al.); 〒103-0027 東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号北八重洲ビル 3 階 東京知財事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: MICROPROTRUSION STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 微細突起構造体及びその製造方法

SURFACE OF TAPE
テープの表面SURFACE OF GLASS DISH
ガラスシャーレの表面

(57) Abstract: A hydrophobic organic solvent solution containing a polymer dissolved therein is cast over a substrate, and the organic solvent is evaporated in a moist atmosphere. The moisture contained in the atmosphere over the surface of casting liquid is condensed and dewed into minute waterdrops on the casting liquid surface, which minute waterdrops are dispersed in the casting liquid surface or liquid interior in the form of closest packed structure. Thereafter, the minute waterdrops having undergone the dewing and the dispersion in casting liquid surface or liquid interior are evaporated to thereby obtain a porous honeycomb structure using the waterdrops as molds. This structure is at least halved by peeling in the direction of thickness thereof. As a result, there can be obtained a thin-film structure of porous honeycomb structure having, regularly arrayed on the peeling surface, microprotrusions or anisotropic microprotrusions.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(57) 要約:

ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鋳型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二分して、これによって剥離面に規則的に配列してなる微細突起あるいは異方性微細突起を有してなる多孔質ハニカム構造の薄膜構造体。

明 細 書

微細突起構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、極めて特異な表面状態を呈してなる微細突起構造体、すなわち、超微細な突起が基材表面に所定間隔で規則的に配列してなる多孔質薄膜構造体とその製造方法に関する。さらには超微細な突起が基材表面に所定間隔で規則的に配列し、撥水性表面、あるいは親水性表面を有してなる多孔質薄膜構造体とその製造方法に関する。何れにしてもその表面形状の特異性から、微細突起のない、あるいは不規則な突起構造のものに比し、優れた作用効果が奏せられるものと期待され、これによって細胞培養工学、医用スカフォールド材料を始めとして、半導体、記録材料、スクリーン、セパレータ、イオン交換膜、電池隔膜材料、ディスプレイ、光学材料、導波管、音響機器材料等各種技術分野において応用、使用が期待される微細突起構造体に関する。

背景技術

最近、生化学の分野を中心として、細胞工学、培養工学におけるスカフォールド材料として、表面に微細な孔等が規則的に形成され、配列してなる基材が、後述するように各種学術文献、技術報文等において相次ぎ提案、発表されている。

これら提案による各基材は、特異な表面構造を有していることから、医用分野は勿論のこと、これに限らず、各種技術分野への応用、適用が検討され、例えば半導体、低誘電率材料、電子ディスプレイ用散乱層、磁気記録材料、フォトニック結晶、細胞培養用基材など多様な用途への使用、応用も含めて検討され、有望な素材の一つとして注目されている。

しかしながら、このような微細な孔が規則的に配列した構造のものを、通常の微細加工技術によって作製しようとする、以下に記載するような点において問

題があり、極めて困難であり、必ずしも現実的に適正な手段とは到底言えないものである。例えば、微細加工方法としては、リソグラフィーやレーザーによる加工方法が知られ、挙げられるが、これらの方法では、その加工できる材料に制限があることに加え、細密な微細加工を無数と言ってもいいほどに相当数、形成すること、それも規則的に形成する等の作業は極めて困難である。相当熟練した者による場合であっても、加工工程が多く、相当の時間を要するものであることは想像するに難くない。当然高コストを要するものである。

これに対して、いわゆる相分離法によってマイクロパターンを形成させる方法も知られているが、その得られた表面の状態は、再現性において問題があり、得られたものは不均質なパターンであり、特定の規則性を持ったものを得るマイクロパターン形成技術としては不十分なものであった。

何れにしても、これら従来のマイクロパターン化技術を使った表面加工は、非常に高度な技術が必要であり、大量生産が出来ないこと、高コストになること、などの点で多くの問題を抱えているものであった。

以上に対して、最近、ポリマーの希薄溶液を固体基板上にキャストすることで、比較的簡単に微細な規則的パターンが形成されることが各種文献に報告されている。これについては、本発明者等を含む研究グループにおいても提案しているところである（非特許文献1参照、）。この方法は、高分子の希薄溶液をキャストし、溶媒を蒸発させることによって高分子ポリマーに微細構造のドット（突起）パターンを形成するものである。しかしながら、この提案による方法は、その突起の配列を制御可能に規則性を持ったマイクロドットとするまでには至っておらず、不十分なものであった。

また、微細構造として、微細なハニカムパターンを有してなる多孔質膜を形成することも提案されている（非特許文献2、非特許文献3）。この方法は、自己凝集力の強い部分と柔軟性を発現する部分とを併せ持つ特殊なポリマーを利用

し、これらのポリマーを疎水性有機溶液に溶解し、キャストすることによって該パターンを形成するものである。

なお、この方法についても、本発明者等グループにおいて鋭意研究した結果、キャストするポリマーとして、特定のポリマーを選択することにより、特有なハニカム構造を持つてなる微細構造体を作製することに成功し、その成果については技術論文において発表、報告した（非特許文献 4、非特許文献 5）。

すなわち、該ポリマーの構成成分として、親水性のアクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基と親水性側鎖としてラクトース基或いはカルボキシル基を併せ持つ両親媒性ポリマー、或いはヘパリンやデキストラン硫酸などのアニオン性多糖と 4 級の長鎖アルキルアンモニウム塩とのイオン性錯体を使用することによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜を生成しうることに成功したものである。

本発明者らにおいては、また、様々な生分解性ポリマーで作製してなる多孔質ハニカム構造膜が細胞培養基材として極めて有望な材料であることについても知見し、これに基づいて特許出願した（特許文献 1 参照）。

この特許出願で、本発明者らの提案した作製方法は、濃度調整した疎水性有機溶液のキャスト膜に高湿度の空気を吹き付ける、または高湿度下に置くだけで作製するという、極めて簡便で製造コストにおいて利点のある、優れた手法である。

その際、孔の鑄型になる水滴径を変化させることで、多孔質膜の孔径を 0.1 ~ 100 μm の範囲で制御することが出来るもので、非常に独自性に富み、優れた提案であると言えることができる。

非特許文献 1 ；

C h e m i s t r y L e t t e r s , 8 2 1 , 1 9 9 6 .

非特許文献 2 ；

S c i e n c e 2 8 3, 3 7 3, 1 9 9 9

非特許文献3；

N a t u r e 3 6 9, 3 8 7, 1 9 9 4

非特許文献4；

T h i n S o l i d f i l m s 3 2 7, 8 2 9, 1 9 9 8

非特許文献5；

M o l e c u l e r C r y s t. L i q. C r y s t. 3 2 2, 3 0 5, 1 9 9 8

特許文献1；

特開2001-157574号公報

本発明は、以上に述べた研究、提案を基礎として、これをさらに発展させ、新規な微細構造を呈した特異性のある表面状態を有してなるもの、すなわち、単にハニカム構造を呈しているだけではなく、その表面に微細突起が形成されてなる構造のものを、極めて簡便な方法によって提供しようというものである。

さらに、該突起構造に異方性を持たせた構造のもの、撥水性に富んだ微細突起構造のもの、および、親水性に富んだ微細突起構造のものを、極めて簡便な方法によって提供しようというものである。

発明の開示

そのため、本発明者らにおいては鋭意研究した結果、如上の技術を前提として、さらに発展させた結果、これまでとは全く異なった表面特性を有してなる、すなわち微細突起が規則的に配列してなる構造のものを得ることに成功した。すなわち、ポリマーの疎水性有機溶媒溶液から出発し、ハニカム構造の多孔質薄膜を中間体として得、この中間体をその厚み方向に剥離操作によって二分することによって極めて特異な微細突起を有してなる構造体を作製することに成功した。

本発明は、この成功と成功に至るまでの間に得られた知見に基づいてなされたものであり、以下に記載する構成を講ずることによって達成される。

- (1) 基材表面に微細突起が規則的に配列してなることを特徴とする、微細突起構造体。
- (2) 基材表面に微細突起が規則的に配列し、撥水性を有してなることを特徴とする、撥水性表面を有する微細突起構造体。
- (3) 基材表面に微細突起が規則的に配列し、親水性化処理によって親水性を有してなることを特徴とする、親水性表面を有する微細突起構造体。
- (4) 前記基材および微細突起がポリマーからなり、必要に応じ変性材を含む、前記(1)ないし(3)の何れか1項に記載の微細突起構造体。
- (5) 前記基材及びその微細突起が、ポリマーを含み、必要に応じ変性材を含む多孔質ハニカム構造体を前駆体とし、この前駆体を厚み方向に剥離して得られる、前記(1)ないし(4)の何れか1項に記載の微細突起構造体。
- (6) 前記前駆体及びこの前駆体から得られてなる基材が、薄膜状を呈している、前記(5)に記載の微細突起構造体。
- (7) 前記微細突起が、長さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、先端部分の長さ $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、突起間隔 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ に配列してなることを特徴とする、前記(1)ないし(5)の何れか1項記載の微細突起構造体。
- (8) 前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーを含み、両親媒性ポリマーを含んでいる、前記(4)または(5)記載の微細突起構造体。
- (9) 前記疎水性ポリマーおよび又は生分解性ポリマー、および両親媒性ポリマーの含有割合が、疎水性および又は生分解性ポリマーが $50 \sim 99\%$ 、残部両親媒性ポリマーである、前記(8)記載の微細突起構造体。

(10) 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーとして、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、又はポリスチレンを使用する、前記(8)または(9)記載の微細突起構造体。

(11) ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鋳型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二つに分離し、前記分離によって微細な突起が剥離面に規則的に形成され、配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、前記(1)ないし(10)の何れか1項記載の微細突起構造体。

(12) 前記微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向され、異方性を有して設定されていることを特徴とする、前記(1)ないし(11)の何れか1項記載の微細突起構造体。

(13) 該異方性微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力を含む剥離処理によって得られることを特徴とする、前記(12)記載の微細突起構造体。

(14) 該親水性化処理が、化学的修飾処理、オゾン酸化処理、アルカリ処理の何れか一つまたはそれらの組み合わせである前記(3)記載の親水性微細突起構造体。

(15) ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気

気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二つに分離し、これによって微細な突起が剥離面に規則的に配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、微細突起構造体の製造方法。

(16) 前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとから構成され、必要に応じて変性材が配合されていることを特徴とする、前記(15)記載の微細突起構造体の製造方法。

(17) 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーの組成割合が、疎水性あるいは生分解性ポリマーが50～99%、残部両親媒性ポリマーである、前記(16)記載の微細突起構造体の製造方法。

(18) 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーが、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、又はポリスチレンを基本骨格としたポリマーよりなることを特徴とした、前記(16)又は(17)記載の微細突起構造体の製造方法。

(19) 前記湿分を含んでいる雰囲気、相対湿度50～95%に調製された雰囲気である、前記(15)記載の微細突起構造体の製造方法。

(20) 前記雰囲気が、通常の大気であることを特徴とする、前記(15)又は(19)記載の微細突起構造体の製造方法。

(21) 前記湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させる操作態様が、高湿度を含む雰囲気を有機溶媒の蒸発面に向けて吹き付けることによって行なわれることを特徴とする、前記(15)記載の微細突起構造体の製造方法。

(22) 剥離操作が粘着テープによって行われることを特徴とする、前記(15)記載の微細突起構造体の製造方法。

(23) 剥離操作がポリマーの溶解によって行われることを特徴とする、前記(15)記載の微細突起構造体の製造方法。

(24) 剥離操作が超音波照射によって行われることを特徴とする、前記(15)記載の微細突起構造体の製造方法。

(25) 微細突起が、長さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、先端部分の長さ $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、間隔密度 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ に形成され、配列されたことを特徴とする、前記(15)ないし(24)の何れか1項記載の微細突起構造体の製造方法。

(26) 該微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向されてなる異方性を有して設定される、前記(15)ないし(25)の何れか1項記載の微細突起構造体の製造方法。

(27) 該異方性を有する微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離して微細突起を生成する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力がかけられて剥離処理されて得られることを特徴とする、前記(26)記載の微細突起構造体の製造方法。

発明の効果

本発明は、水蒸気を鋳型としてポリマーの希薄溶液を固体基板上にキャストすることでハニカム構造の微細な規則的パターンを有する薄膜を得、これを厚み方向に剥離することによって、薄膜剥離面に微細突起が規則的に配列、形成される全く新しい新素材を提供するものであり、その表面特性は規則的微細突起構造を有している際だった特徴を有していることから、以下に列記する分野等において格別の作用効果が奏せられるものと期待される。すなわち、ケミカルバルブ、

DNAチップ、プロテインチップ、細胞診断用チップ、細胞培養工学、医用スカフォールド材料、半導体、記録材料、セパレータ、イオン交換膜、電池隔膜材料、ディスプレイ、光導波路など光学材料、触媒担体、細胞培養基材、異方性個体電導性材料、マイクロ流路、等を使用され、物質の流れを一定方向に制御するバイオチップ表面、一定方向のみ空気や水の抵抗を小さくする低摩擦抵抗表面などに好適な表面を提供でき、格別の働きが奏せられるものと期待される。このような効果は一端にすぎず、突起構造によって、気液接触反応あるいは液液接触反応各種反応操作に用いられて、接触効果が促進され、あるいは液体の蒸発、乾燥分離操作等に大いに寄与するものと期待される。

また、表面に形成されている穴とそれに連結した微細突起とにより、非突起側表面を流れる液体は、穴と微細突起を介して、外部空間に排出される等の現象によって、特有な流路に使用すること等が考えられる。すなわち、人工血管、人工腎臓、等の設計に使用される医用材料としての使用のほか、微細突起を制御することによって、突起を任意に動作せしめる等の作用によって、人工的纖毛運動を生じさせ、マイクロロボット、あるいはマイクロバイオリット等の運動系材料等に使用すること等が考えられる。さらにまた、ろ過操作においては、上記構成により、液体の排出が有利に行われることから圧力損出の小さなろ過器の設計等に使用される。また、その形は自由になることから、様々な形態材料として使用され、多様な用途に使用される有力な新素材を提供するものである。今後、ナノ技術の進展によって活発となるマイクロ技術における新素材として応用、使用され、表面形状の特異性に起因した格別の働きが奏せられるものと期待される。

特に、前記疎水性表面を有する微細突起構造体は、近年、撥水性表面を求めるニーズが強まり、これを求める技術分野が広まっている。その動向、応用については、各種文献に紹介され、多数に上る多様な応用例が紹介され、挙げられている（例えば、1. 高撥水技術の最新動向ー超撥水材料から最新の応用までー、東レリサーチセンター、2001年、2. マテリアルインテグレーション、2001年14巻10月号）。しかしながら、これまでの加工方法は何れも、加工でき

る材料に制限があり、加工工程に多くの時間とコストを要するものであった。本発明の（２）および関連する発明は、このニーズに応える新素材を提供するものであり、簡単な形成手段によって提供することができ、今後、各種分野において大いに使用され、発展に寄与するものと期待される。

上記撥水性に対するニーズに対し、一部の分野では、水との親和性を求めるニーズも高まっている。例えば、濾過用のフィルターの設計においては、フィルター材料表面からの水分分離効率をよくする必要がある、材料を親水性に設定することが求められる。本発明の（３）および関連する親水性表面を有する設定にした発明は、これに応える、親水性に富んだ表面を有する新素材を提供するものである。

図面の簡単な説明

第１図は、実施例１に記載のシャーレ上に得られた多孔質ハニカム構造体（膜）とその表面をSEM観察した像。

第２図は、実施例１に記載の多孔質ハニカム構造体のSEM像（上）とその３次元構造を示すSEM像（下）。

第３図は、剥離後に得られた実施例１の微細突起構造体の斜め方向から観察したSEM観察像。

第４図は、実施例２に記載された各種ポリマーより作製された多孔質ハニカム構造体（フィルム）のSEM像

第５図は、実施例２の多孔質ハニカム構造体（フィルム）をテープ剥離により作製した微細突起構造体SEM像。

第６図は、実施例３の微細突起構造体SEM像。

第７図は、実施例４のポリマー溶解法によって得られた微細突起構造体のSEM像。

第８図は、実施例５の超音波照射法によって得られた微細突起構造体のSEM像。

第９図は、実施例６の異方性微細突起構造体SEM像。

第10図(a)は、実施例7の異方性微細突起構造体で真上からのSEM像、同図(b)、(c)は、斜め55°からのSEM像。

発明を実施するための最良の形態

本発明の微細突起構造体は、多孔質ハニカム構造体を得る工程とこれを剥離する工程の2段階工程によって作製されるものであることは前述したとおりであるが、これについて、この一連の操作を以下に要約して、記載する。

まず、疎水性有機溶媒に疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーを溶解させたものを調製し、これを基板上にキャストし、相対湿度が50%以上の大気の下で該有機溶媒を徐々に蒸発させ、あるいは、液面に向けて高湿度雰囲気ガスを吹き付けることによって溶媒を蒸発させ、その蒸発潜熱によって該キャスト液表面に湿分を凝縮し、微小水滴を結露させて、水滴が液表面又は液中に最密充填構造に分散された状態とし、次いでこの結露し、液表面又は液中に分散した微小水滴を蒸発させることにより、水滴を鋳型とする多孔質ハニカム構造体を得るものであり、次いでこの得られたハニカム構造体に、粘着テープを貼り付け、これを引っ張る等の剥離手段によって該ハニカム構造体を二分し、二分された剥離面にハニカム構造の破断によって形成された微細な突起が、規則的に配列した構造体を得る。

さらに述べると、その前段の水滴を鋳型とする多孔質ハニカム構造体を得るプロセスにおいて、キャスト液表面に微小水滴を凝縮、結露させ、液表面又は液中に最密充填に分散させ、この水滴を蒸発することで、直径0.1～100μmの微細孔が最密充填した構造、すなわちハニカム構造を有してなる薄膜状構造体を得られるものである。なお、このプロセス自体は、すでに特定のポリマーに基づき、すでに提案され、特許出願されていることは前述したとおりであるが、本発明は、上記プロセスによって形成されたハニカム構造体(図1)は、微小水滴を鋳型としているため、1つの孔が6本の支柱で支えられた構造を有しており、その支柱は中心でくびれた構造を有していること(図2)に着目してなされたもの

である。

すなわち、この多孔質ハニカム構造体を剥離することにより、その剥離による破断面に微細突起構造が極めて規則正しく配列形成されてなる状態、構造のものが得られることによるものである。

本発明は、前示前段のプロセスに、さらに後段のプロセスを結びつけることによってなされたものであり、その後段の剥離操作によってハニカム構造が破断し、これに基づいて所定の長さの微細突起が所定間隔に形成されてなる構造体を得られるものである。

なお、図1は、シャーレの中に生成させた状態の多孔質ハニカム構造体と、これを2段階にスケールアップした状態を示しており、図2は、これを電子顕微鏡（SEM）によってさらにスケールアップした像と、この構造体を3次元構造にて模式的に表した模式図を示すものである。

ここに、本発明に用いる疎水性あるいは生分解性ポリマーとしては、ポリ乳酸、乳酸グリコール酸共重合体、ポリヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどの生分解性脂肪族ポリエステル、ポリブチレンカーボネート、ポリエチレンカーボネート等の脂肪族ポリカーボネート等、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリメチルヘキサデシルシロキサン、ポリビニルカルバゾール、ポリテトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどが有機溶媒への溶解性の観点から好ましい。

本発明に用いる両親媒性ポリマーとしては、特に制限はないが、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールブロック共重合体、アクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基と親水性側鎖としてラクトース基或いはカルボキシル基を併せ持つ両親媒性ポリマー、或いはヘパリンやデキ

ストラン硫酸DNAやRNAなど核酸などのアニオン性高分子と長鎖アルキルアンモニウム塩とのイオンコンプレックス、ゼラチン、コラーゲン、アルブミン等の水溶性タンパク質を親水性基とした両親媒性ポリマー等を利用することが容易に入手可能なものとして挙げられ、好ましい。

本発明の微細突起構造体のもととなる多孔質ハニカム構造体薄膜を作製するに当たっては、ポリマー溶液上に微小な水滴粒子を形成させることが必須である事から、使用する有機溶媒としては非水溶性溶媒である事が必要である。また、使用する各ポリマーに対してこれを溶解するものでなければならない。更にまた、容易に蒸発し、且つ蒸発潜熱によって湿分を容易に凝縮させるものが望ましい。

これらの性質を備えている限り特に制限する必要はないが、簡単に手に入る毒性のないものが望ましいことは勿論である。具体的例示すると、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系有機溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン、などの非水溶性ケトン類、二硫化炭素などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても、又、これらの溶媒を組み合わせた混合溶媒として使用してもかまわない。

これらの溶媒に溶解する疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマー両者併せてのポリマー濃度は、0.01から20wt%、より好ましくは0.1から10wt%の範囲である。ポリマー濃度が0.01wt%より低いと得られる薄膜の力学強度が不足し望ましくない。又、20wt%以上ではポリマー濃度が高くなりすぎ、十分なハニカム構造が得られない。又、疎水性または生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとの組成比は99：1から50：50（wt/wt）である。両親媒性ポリマー比が1以下では均一な多孔質構造が得られなく、又、該比が50以上では得られる多孔質薄膜の安定性、特に力学的な安定性に欠ける為、好ましくない。

本発明においては該ポリマー有機溶媒溶液を基板上にキャストし多孔質薄膜を作製する。その場合、該基板としては、使用するポリマーを溶解した有機溶媒溶液に、相互に溶解、腐食、あるいは反応したりするものや、そして生成物に対して汚染等悪影響を与えるものは避け、化学的に安定な材料が望ましい。ガラス、金属、シリコンウェハー、等の無機材料、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂等の耐有機溶剤製に優れた高分子が挙げられる。以上挙げた基板は、何れも固体表面を基板としたものを例示したが、この基板としては固体表面には限らない。すなわち、水、流動パラフィン、液状ポリエーテル等の液体も使用することが出来る。これら液体の上に、出発ポリマー溶液を展開し、同様の操作で、すなわち、高湿度雰囲気の下で有機溶媒を蒸発し、水滴を鋳型とした多孔質ハニカム構造の薄膜を得、その後は、該膜を同様の剥離操作によって剥離し、微細突起を形成させることが出来る。むしろ基板として液体を使用することによって、その上に展開するポリマーの溶液は、その厚みが表面張力によってコントロールすることができ、薄い膜を作製する場合には好ましい。

何れの基板においても、該多孔質ハニカム構造体薄膜の特徴である自立性を生かすことで、該構造体を単独で容易に基板から取り出すことができる。

本発明で、多孔質ハニカム構造が形成される機構は次のように考えられる。疎水性有機溶媒が蒸発するとき、潜熱を奪う為に、キャスト薄膜表面の温度が下がり、水分が凝縮し、微小な水の液滴がポリマー溶液表面に凝集、付着する。ポリマー溶液中の親水性部分の働きによって水と疎水性有機溶媒の間の表面張力が減少し、このため、水微粒子が凝集して1つの塊になろうとする際に、安定化される。溶媒が蒸発していくに伴い、ヘキサゴナルの形をした液滴が最密充填した形で並んでいき、最後に、水が蒸発し、ポリマーが規則正しくハニカム状に並んだ形として残る。従って、該薄膜を調製する環境としては相対湿度が50から95%の範囲にあることが望ましい。50%以下ではキャスト薄膜上への結露が不十分になり、又、95%以上では環境のコントロールが難しく好ましくない。

本発明において、多孔質ハニカム構造体とは、すでに前示説明からでも明らか

なように、上下2枚のフィルムが重ね合わさった2層構造（図2参照）を呈し、その間を規則的に細孔が配列し、各細孔は6本の支柱で支えられ、その支柱は中心でくびれてなる状態、構造を有してなるものである。このような複雑且つ規則的構造が生じた理由は、キャストした高分子溶液表面に、溶媒の蒸発潜熱によって空中の水分が結露し、六方細密充填した水滴が細密パッキングした結果、水滴以外の空間で高分子の析出が生じたためと考えられる。

多孔質薄膜の孔径や膜厚は、キャストする液の濃度、溶媒の種類、液量、雰囲気あるいは吹き付ける空気の流量、温度、湿度を変化させることで、つまり、溶媒の蒸発スピード、あるいはこれに結露スピードの制御とを適宜組み合わせることによって、孔径の鑄型となる水滴の成長、溶媒の蒸発速度を制御し、これにより孔の径その他を制御することができる。このようにしてできる、微細突起構造体のもとになる多孔質薄膜の孔径と膜厚は0.1から100 μm である。

膜に吹き付ける高湿度空気は、膜の表面に空気中の水分を結露させることができる湿度であればよく、温度によって20～100%の相対湿度であればよいし、空気に限らず窒素、アルゴンなどの比較的不活性なガスを用いてもよい。

膜に吹き付ける高湿度空気の流量は、膜の表面に空気中の水分を結露させることができ、キャストに用いた溶媒を蒸発させることができる流量であればよい。

高湿度空気を吹き付けるときの雰囲気温度は、キャストに用いた溶媒が蒸発することができる温度であればよい。

多孔質薄膜表面を剥離させる方法としては、特に限定されず、例えば、粘着テープを薄膜の表面に張って剥離させる方法が典型的な手段として挙げられる。この粘着テープによる場合、基板側およびテープ側どちらにも、同様の微細突起構造を形成させることができるため、湾曲した基材にも微細突起構造体を形成させる方法を提供するものである。これ以外の剥離操作としては、超音波照射あるいはポリマーの溶解による剥離操作が挙げられる。なお、基板側に形成された微細構造突起体は容易に自己支持薄膜として剥がし取ることができる。

多孔質ハニカム構造体薄膜は微細突起構造の前駆体となるため、微細突起構造体の間隔は、多孔質薄膜の孔径に依存し、約 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、微細突起構造体の高さや先端の寸法は、多孔質薄膜の膜厚や剥離方法、材質に依存し、それぞれ、約 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

なお、本発明において微細突起構造とは、間隔、高さがほぼ一定の複数の突起が規則正しく配列している構造をいう。突起の断面に特に限定は無く、円形、楕円形、六角形、長方形、正方形等の形状でもよい。

この微細突起を形成させたことで、微細突起のないもの、あるいは不規則なものに比し、表面の摩擦抵抗が低減し、撥水性が極めて向上する等際だった性状を呈していることは勿論、例えば、細胞の培養技術に供することにより、細胞の着床率を向上せしめ、それによる増殖・分化、等培養基材として優れた作用効果が奏せられることが期待される。勿論、その表面性状も含め、全体的に特異なマイクロ構造を呈しており、従前には全くなかった新規な基材であり、その意義は極めて大きい。今後、種々の分野における材料設計において極めて大きなインパクトを与えるのみならず、優れた作用効果を奏するものと期待され、産業の発展におおいに寄与するものと確信する。

実施例

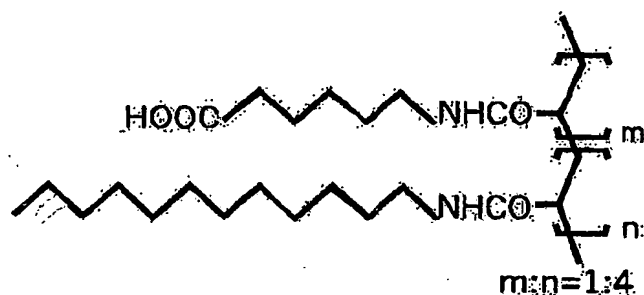
次に本発明を、図面、実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、これらの実施例は、あくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1 ;

平均分子量 20 万のポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミド（化合物 1 C a p ; 正式名称：ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド）を重量比で 10 : 1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度と

して4mg/l)を、直径10cmのガラスシャーレ上に4mlキャストし、相対湿度70%の高湿度空気を毎分2lの流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜(図1、図2)を作製した。次いでシャーレ内の得られた膜状試料片の表面に粘着テープを貼り付けた後、厚み方向に剥離することで微細突起構造体を作製した。電子顕微鏡(以下、SEMという)による斜め観察の結果、テープ側、ガラスシャーレ側共に規則性の極めて高い微細突起構造体を作製することができたことが明らかとなった(図3)。

(化1)



Capの構造式

実施例2；

以下、1～9の各種高分子、すなわち、1. ポリスチレン、2. ポリメチルメタクリレート、3. ポリカーボネート、4. ポリテトラヒドロフルフリルメタクリレート、5. ポリ(ε-カプロラク톤)、6. ポリ乳酸、7. ポリ(グリコール酸-乳酸)共重合体(組成比50:50)、8. ポリスルホン、9. ポリメチルヘキサデシルシロキサンと、これに両親媒性ポリアクリルアミド(化合物1 Cap: ドデシルアクリルアミド-ω-カルボキシヘキシルアクリルアミド)を重量比で10:1の割合で混合したクロロホルム溶液(ポリマー濃度として4mg/l)を、直径10cmのガラスシャーレ上に6mlキャストし、相対湿度70%の高湿度空気を毎分3lの流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることにより超微細な細孔が規則的に配列してなる、ハニカムパターンを有する多孔質薄膜を作製した(図4)。次いで実施例1同様、これを剥離した結果、各細孔

周囲に規則的に配列し、細孔を支えている状態を呈している支柱部分が断裂し、これによって超微細突起が規則的に配列してなる微細突起構造体を作製された（図 5）。

実施例 3；

平均分子量 20 万のポリテトラヒドロフルフルメタクリレートと両親媒性ポリアクリルアミドを重量比で 10 : 1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 mg / l）を、直径 10 cm のシャーレ上にキャストする量を 2.5、5、7.5、10 ml と変え、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 2 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜を作製した。次いで粘着テープを膜表面に貼り付けた後、厚み方向に剥離することで微細突起構造体を作製した。これを SEM 観察した結果、溶媒のキャスト量によって突起の間隔が異なる微細突起構造体を作製することができることが確認された（図 6）。

実施例 4；

ポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミド（化合物 1Cap : ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド）を重量比で（a）10 : 1、（b）10 : 2、（c）10 : 2.5（d）10 : 3 の割合でそれぞれ混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 mg / l）を、直径 10 cm のガラスシャーレ上に 8 ml キャストし、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 3 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによりハニカムパターンを有する多孔質薄膜を作製した。これらの多孔質薄膜を、1-プロパノールに 10 分浸漬して溶解した後、エタノールで洗浄した。乾燥後、SEM で観察を行った（図 7）。その結果、各試料片は何れも剥離し、剥離面に微細突起ないし微細突起模様が規則的に配列した構造体を得られることが明らかとなった。比較のため、テープ剥離したものを側方に示した。これによりポリマー溶解法も、剥離手段として有効な方法であることが明らかとなった。

実施例 5 ;

ポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミド（化合物 1 C a p : ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド）を重量比で 10 : 1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 m g / l）を、直径 10 c m のガラスシャーレ上に 5 m l キャストし、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 3 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによりハニカムパターンを有する多孔質薄膜を作製した。この作製した多孔質薄膜に超音波照射（20 K H z、15 W）を 5 分間行った。その結果、水滴を鋳型として形成されたハニカム構造体が、その支柱部分で切断され、微細突起が飛び出した構造のものが得られたことが確認され、剥離手段として有効であることが S E M 観察で確認された（図 8）。

実施例 6 ;

平均分子量 2.9 万のポリカーボネートと両親媒性ポリアクリルアミド（化合物 1 C a p ; 正式名称 : ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド）を重量比で 10 : 1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 m g / l）を、直径 10 c m のガラスシャーレ上に 8 m l キャストし、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 2 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜〔図 9（a）〕を作製した。次いで粘着テープを膜表面に貼り付けた後、横ずり応力をかけて剥離することで異方性を有する微細突起構造体を作製した〔図 9（b）、（c）〕。S E M による斜め観察の結果、テープ側、ガラスシャーレ側共に規則性の極めて高い異方性を有する微細突起構造体を作製できることが分かった。

実施例 7 ;

平均分子量 100 万のポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミドを重量比で 10 : 1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 m g / l）を、直径 10 c m のガラスシャーレ上に 6 m l キャストし、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 3 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによ

って、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜〔図10(a)〕を作製した。次いで粘着テープを膜表面に貼り付けた後、横ずり応力をかけて剥離することで異方性を有する微細突起構造体を作製した〔図10(b)、(c)〕。これをSEMにより、斜方向から観察した結果、テープ側、ガラスシャーレ側共に規則性の極めて高い異方性を有する微細突起構造体を作製できた。

以下、実施例8ないし13においては、本発明の疎水性ポリマーから作製された微細突起構造体が、同じ材質から作製された通常の膜体（以下平膜という）や、微細突起のないハニカム構造体に比し、撥水性表面を有することを示すものである。

実施例8ならび比較例1、2；

重量平均分子量20万のポリスチレン（Aldrich）と両親媒性ポリアクリルアミド（化合物1Cap：ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド）を重量比で10：1の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として4mg/l）を、直径10cmのガラスシャーレ上に6mlキャストし、相対湿度80%の高湿度空気を毎分3lの流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を十発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜を作成した。次いで粘着テープを膜表面に貼り付けた後、剥離することで微細突起構造体も作成した。ついで、これらの試料体を蒸留水10 μ lを微細突起構造表面に滴下し、30秒後に水の静的接触角を測定した。比較対照として、ポリスチレンの多孔質膜表面ならびに、上記ポリスチレンとCap（重量比10：1）のクロロホルム溶液を用いてスピncerコーターで作成した平膜の静的接触角を測定した。水の静的接触角を表1に示す。

実施例9ならびに比較例3、4；

実施例のポリスチレンの代わりに、重量平均分子量35万のポリメチルメタクリレート（Aldrich）を用いて同様に、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜、微細突起構造体、平膜を作製し、水の静的接触角を測定した。結果を

表 1 に示す。

実施例 10 (c) ならびに比較例 5、6；

実施例 1 のポリスチレンの代わりに、重量平均分子量 2.9 万のポリカーボネートを用いて同様に、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜、微細突起構造体の各平膜を作成し、水の静的接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 11 ならびに比較例 7、8；

実施例 1 のポリスチレンの代わりに、重量平均分子量 24 万のポリテトラヒドロフルフリルメタクリレートを用いて同様に、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜、微細突起構造体、平膜を作成し、水の静的接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 12 (e) ならびに比較例 9、10；

実施例 1 のポリスチレンの代わりに、粘度平均分子量 4 万のポリ (ϵ -カプロラクトン) (和光純薬 (株) 製) を用いて同様に、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜、微細突起構造体の各平膜を作成し、水の静的接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 13 (f) ならびに比較例 11、12；

実施例 1 のポリスチレンの代わりに、重量平均分子量 4~7.5 万のポリ (グリコール酸-乳酸) 共重合体 (組成比 50:50) (Aldrich) を用いて同様に、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜、微細突起構造体の各平膜を作成し、水の静的接触角を測定した。その結果を表 1 に示す。

(表 1)

実施例/ (比較例)	ポリマー	比較例 の接触角		実施例の接触角
		平膜	ハニカム	微細突起(ピラー)
1/(1, 2)	ポリスチレン	98° ± 3°	120° ± 2°	159° ± 3°
2/(3, 4)	ポリメチルメタクリレート	96° ± 3°	120° ± 2°	158° ± 4°
3/(5, 6)	ポリカーボネート	97° ± 3°	122° ± 3°	162° ± 3°
4/(7, 8)	ポリ(テトラヒドロフルフリル メタクリレート)	85° ± 3°	121° ± 2°	158° ± 2°
5/(9, 10)	ポリ(ε-カプロラクトン)	80° ± 3°	120° ± 2°	151° ± 1°
6/(11, 12)	ポリ(グリコール酸-乳酸) 50:50	91° ± 1°	127° ± 3°	164° ± 2°

以下、実施例 1 4 においては、ポリマーからなる微細突起表面に親水性化手段を適用し、水濡れ性のよい、親水性に富んだ微細突起構造体を作製する例を示す。

実施例 1 4 (チタンアルコキシドによる表面修飾) ；

ポリ乳酸 (PLLA) と Cap とを 1-: 1 の割合で混合し、2.0 g/l のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を 3.0 ml、直径 9 cm のシャーレ上にキャストし、高湿度の空気を吹き付けてハニカムフィルムを作製した。作製したフィルムの上面を粘着テープで剥離し、ピラー (突起) 構造を作製した。

作製した各サンプルに 10 μl の Milli Q 水を滴下して 30 秒後及び 210 秒後の接触角を、測定した。対照実験として、同じ組成の平膜、ハニカムパターンフィルムを用意し、同様の実験を行った。各試料の水の接触角を測定したところ、平膜では 101° ± 9° であったのに対し、ハニカムでは 109° ± 2°、突起構造のものは 138° ± 2° であった。

次に各試料フィルムをチタンアルコキシド溶液に浸漬した。フィルムはやや白濁した。これはチタンアルコキシドの加水分解によって屈折率の高いチタニアゲルが表面に形成され、表面での光散乱が生じたためである。リンスの後も表面の白濁は変化しなかった。すなわち、チタニアゲルは表面に固定されているものと考えられる。両親媒性高分子であるCapポリマーは、カルボキシル基を持つため、このカルボキシル基を足場としてチタニアゲルが表面に成長したと考えられる。

チタニアゲルを表面に形成された場合、水滴を表面に滴下してから30秒の水の接触角は、平膜では $39^{\circ} \pm 10^{\circ}$ 、ハニカムでは $19^{\circ} \pm 6^{\circ}$ 、突起構造では $31^{\circ} \pm 10^{\circ}$ と、親水化されていることが確認された。

また、この値は水滴を滴下してから210秒後ではさらに低くなり、平膜では $28^{\circ} \pm 6^{\circ}$ 、ハニカム及び突起構造では接触を測定出来ないほど低下した。平膜は一定以上接触角が下がらないのに対し、構造化したフィルムでは非常に接触角が低下したのは、親水面が構造化されることによって毛管力が生じ、毛管力によって液体が次第にフィルムの表面に広がったためであると考えられる。

一般的に表面積を大きくする（すなわち、凹凸を形成する）と、表面の性質が強調されるように働くことはWenzelにより報告されている。見かけの接触角 θ_w は、次の式で表される。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

上式において r は平膜の場合の面積で構造化膜の表面積を割ったもの、 θ は平膜の場合の接触角である。すなわち、表面積が大きい方が表面の性質を強調する。この場合も同様のことが起きていると考えられる。

実施例15（オゾン処理による親水化）；

ポリスチレン（分子量28万、Aldrich）とCapを10：1の割合で混合し、5.0g/lの溶液を調製した。この溶液を7.5ml、直径約9cm

シャーレ上にキャストし、高湿度の空気を当ててフィルムを作製した。またフィルム一部上面を粘着テープで剥離し、突起構造を作製した。作製した各フィルムについて接触角を測定した。ハニカム、突起構造各フィルムの接触角はこの時点ではそれぞれ $114^{\circ} \pm 2^{\circ}$ 、 $158 \pm 5^{\circ}$ であった。

次に、作製したフィルムをオゾンクリーナ（NL-UV253、日本レーザー電子（株））で処理し、30分間オゾン処理する毎にフィルム上での接触角を測定した。その結果、接触角は次第に低下した。しかし、ハニカムフィルムの接触低下は緩やかであり、180分処理を行っても 70° 前後の接触角を示した。一方突起構造の場合では、ハニカム構造の場合よりも接触角低下が著しく、180分処理した場合約 30° 前後となった。このことからオゾン処理の場合は表面の形状の効果がより顕著に現れていると考えられる。

実施例 16；

重量平均分子量 4～7.5 万のポリ（グリコール酸-乳酸）共重合体（組成比 50：50）（Aldrich）で作製したハニカムフィルムを、テープを用いて厚み方向に剥離させ、突起構造を作製した。突起表面を 1N 水酸化ナトリウム水溶液に 120 分浸漬後、蒸留水で洗浄した。乾燥後、水滴を静的接触角の測定を水滴滴下後 30 秒後と 120 秒後に行った。その結果、水酸化ナトリウム水溶液浸漬前は $164^{\circ} \pm 2^{\circ}$ であったが、浸漬後 $21^{\circ} \pm 5^{\circ}$ （30 秒後）、約 0° （120 秒後）であった。

実施例 17；

実施例 16 で作製した突起構造表面を、水不溶性の親水性高分子である重量平均分子量 8.5 万のポリ（2-メトキシエチルアクリレート）の 0.2 w/v % のメタノール溶液に浸漬して表面コーティングを行った。乾燥後、水滴を水の静的接触角の水滴滴下後 30 秒後と 120 秒後に行った。その結果、コーティング前は $164^{\circ} \pm 2^{\circ}$ であったが、コーティング後は $29^{\circ} \pm 4^{\circ}$ （30 秒後）、約 0° （120 秒後）であった。

以上の結果からハニカムおよび突起構造を、表面の化学修飾およびオゾン酸化で親水化できることが分かった。このようなフィルムはマトリックス材料や分離膜などへの応用が期待される。

産業上の利用可能性

本発明は、水蒸気を鋳型としてポリマーの希薄溶液を固体基板上にキャストすることでハニカム構造の微細な規則的パターンを有する薄膜を得、これを厚み方向に剥離するという特有な構成を講じたことによって、薄膜剥離面に微細突起が規則的に配列、形成された全く新しい新素材を提供するものであり、その表面の規則的に配列した微細突起の存在によって、今後各種分野において大いに利用されることが期待される。本発明の微細突起構造体の利用可能性を列挙すると、ケミカルバルブ、DNAチップ、プロテインチップ、細胞診断用チップ、細胞培養工学、医用スカフォールド材料、半導体、記録材料、セパレータ、イオン交換膜、電池隔膜材料、ディスプレイ、光導波路など光学材料、触媒担体、細胞培養基材、異方性個体電導性材料、マイクロ流路、等が挙げられる。特に、微細突起の存在によって、物質の流れを一定方向に制御するバイオチップ表面、一定方向のみ空気や水の抵抗を小さくする低摩擦抵抗表面などに好適な表面を提供でき、このような態様は、微細突起に異方性を付与したことによってその作用効果に一層の顕著性を増し、各種分野において大いに利用され、産業の発展におおいに寄与するものと期待される。

請 求 の 範 囲

1. 基材表面に微細突起が規則的に配列してなることを特徴とする、微細突起構造体。
2. 基材表面に微細突起が規則的に配列し、撥水性を有してなることを特徴とする、撥水性表面を有する微細突起構造体。
3. 基材表面に微細突起が規則的に配列し、親水性化处理によって親水性を有してなることを特徴とする、親水性表面を有する微細突起構造体。
4. 前記基材および微細突起がポリマーからなり、必要に応じ変性材を含む、請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の微細突起構造体。
5. 前記基材及びその微細突起が、ポリマーを含み、必要に応じ変性材を含む多孔質ハニカム構造体を前駆体とし、この前駆体を厚み方向に剥離して得られる、請求項 1 ないし 4 の何れか 1 項に記載の微細突起構造体。
6. 前記前駆体及びこの前駆体から得られてなる基材が、薄膜状を呈している、請求項 5 に記載の微細突起構造体。
7. 前記微細突起が、長さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、先端部分の長さ $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、突起間隔 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ に配列してなることを特徴とする、請求項 1 ないし 5 の何れか 1 項記載の微細突起構造体。
8. 前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーを含み、両親媒性ポリマーを含んでいる、請求項 4 または 5 記載の微細突起構造体。
9. 前記疎水性ポリマーおよび又は生分解性ポリマー、および両親媒性ポリマーの含有割合が、疎水性および又は生分解性ポリマーが $50 \sim 99\%$ 、残部両親

媒性ポリマーである、請求項 8 記載の微細突起構造体。

10. 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーとして、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、又はポリスチレンを使用する、請求項 8 又は 9 記載の微細突起構造体。

11. ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鋳型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二つに分離し、前記分離によって微細な突起が剥離面に規則的に形成され、配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項記載の微細突起構造体。

12. 前記微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向され、異方性を有して設定されていることを特徴とする、請求項 1 乃至 11 記載の何れか 1 項記載の微細突起構造体。

13. 該異方性微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力を含む剥離処理によって得られることを特徴とする、請求項 12 記載の微細突起構造体。

14. 該親水性化処理が、化学的修飾処理、オゾン酸化処理、アルカリ処理の何れか一つまたはそれらの組み合わせである前記請求項 3 記載の親水性微細突起構造体。

15. ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二つに分離し、これによって微細な突起が剥離面に規則的に配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、微細突起構造体の製造方法。

16. 前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとから構成され、必要に応じて変性材が配合されていることを特徴とする、請求項15記載の微細突起構造体の製造方法。

17. 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーの組成割合が、疎水性あるいは生分解性ポリマーが50～99%、残部両親媒性ポリマーである、請求項16記載の微細突起構造体の製造方法。

18. 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーが、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、又はポリスチレンを基本骨格としたポリマーよりなることを特徴とした、請求項16又は17記載の微細突起構造体の製造方法。

19. 前記湿分を含んでいる雰囲気が、相対湿度50～95%に調製された雰囲気である、請求項15記載の微細突起構造体の製造方法。

20. 前記雰囲気が、通常の大気であることを特徴とする、請求項15又は19に記載の微細突起構造体の製造方法。

21. 前記湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させる操作態様が、高湿度を含む雰囲気を有機溶媒の蒸発面に向けて吹き付けることによって行なわ

れることを特徴とする、請求項 15 記載の微細突起構造体の製造方法。

22. 剥離操作が粘着テープによって行われることを特徴とする、請求項 15 記載の微細突起構造体の製造方法。

23. 剥離操作がポリマーの溶解によって行われることを特徴とする、請求項 15 記載の微細突起構造体の製造方法。

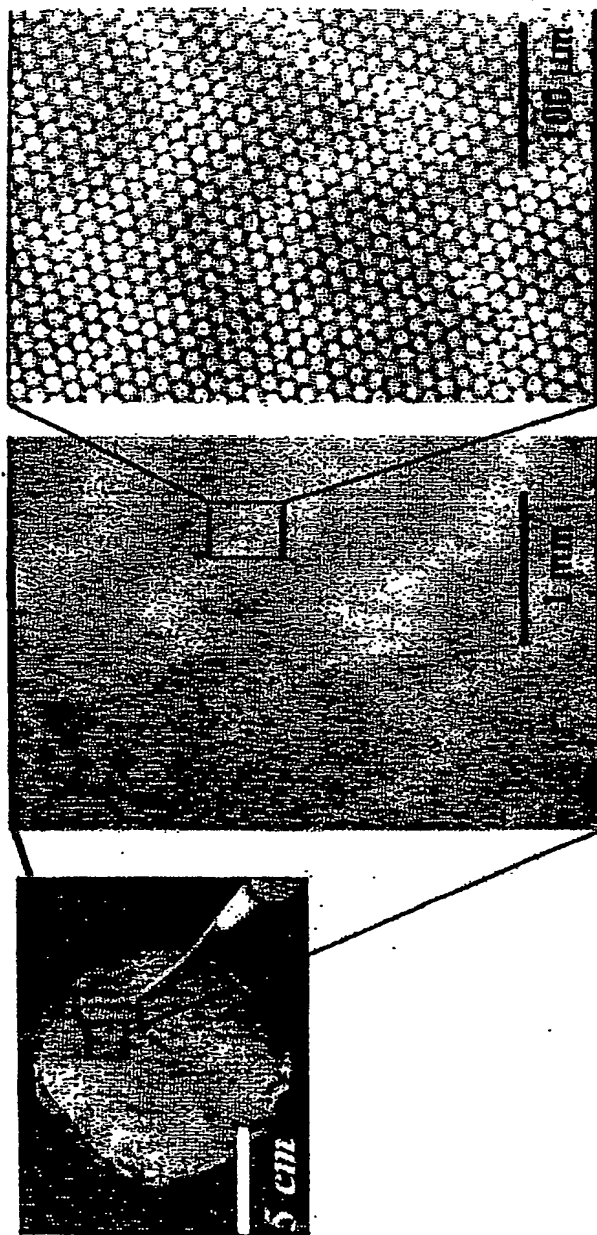
24. 剥離操作が超音波照射によって行われることを特徴とする、請求項 15 記載の微細突起構造体の製造方法。

25. 微細突起が、長さ 0.1 ~ 50 μm 、先端部分の長さ 0.01 ~ 20 μm 、間隔密度 0.1 ~ 100 μm に形成され、配列されたことを特徴とする、請求項 15 ないし 24 の何れか 1 項に記載の微細突起構造体の製造方法。

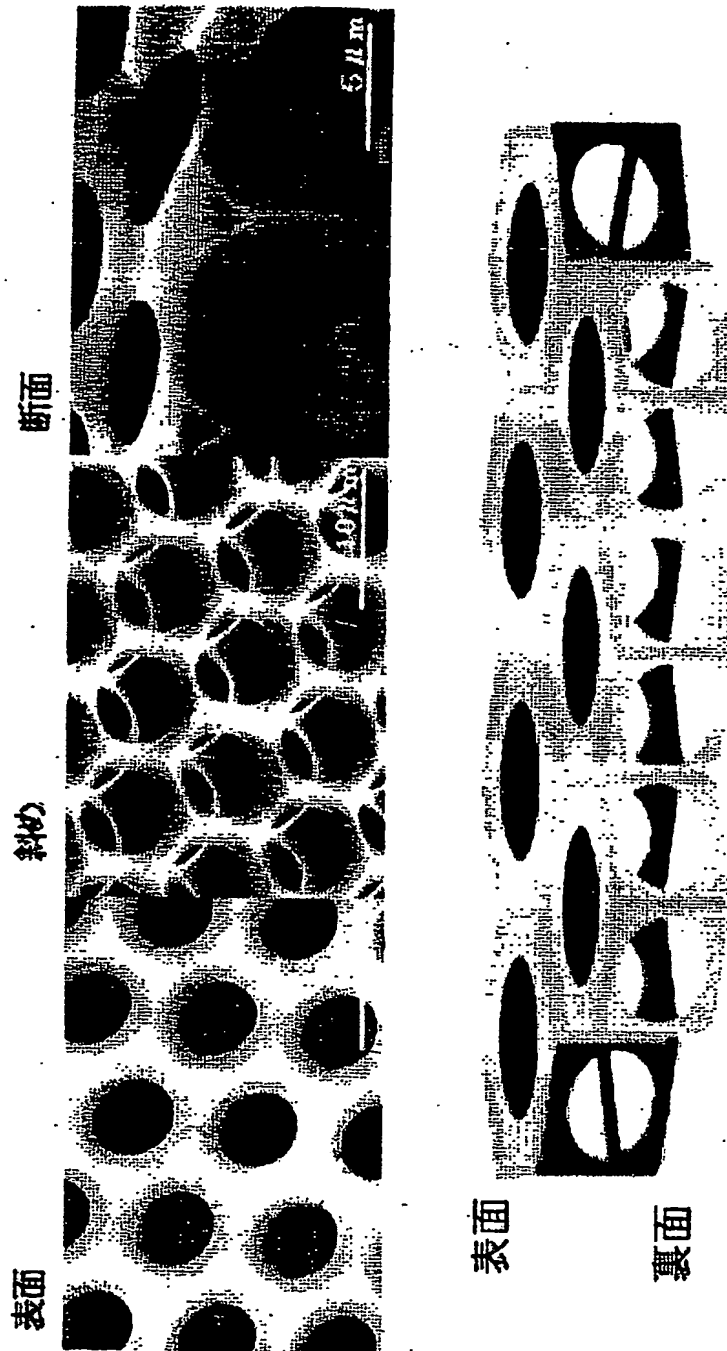
26. 該微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向されてなる異方性を有して設定される、請求項 15 乃至 25 記載の何れか 1 項記載の微細突起構造体の製造方法。

27. 該異方性微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離して微細突起を生成する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力がかけられて剥離処理されて得られることを特徴とする、請求項 26 記載の微細突起構造体の製造方法。

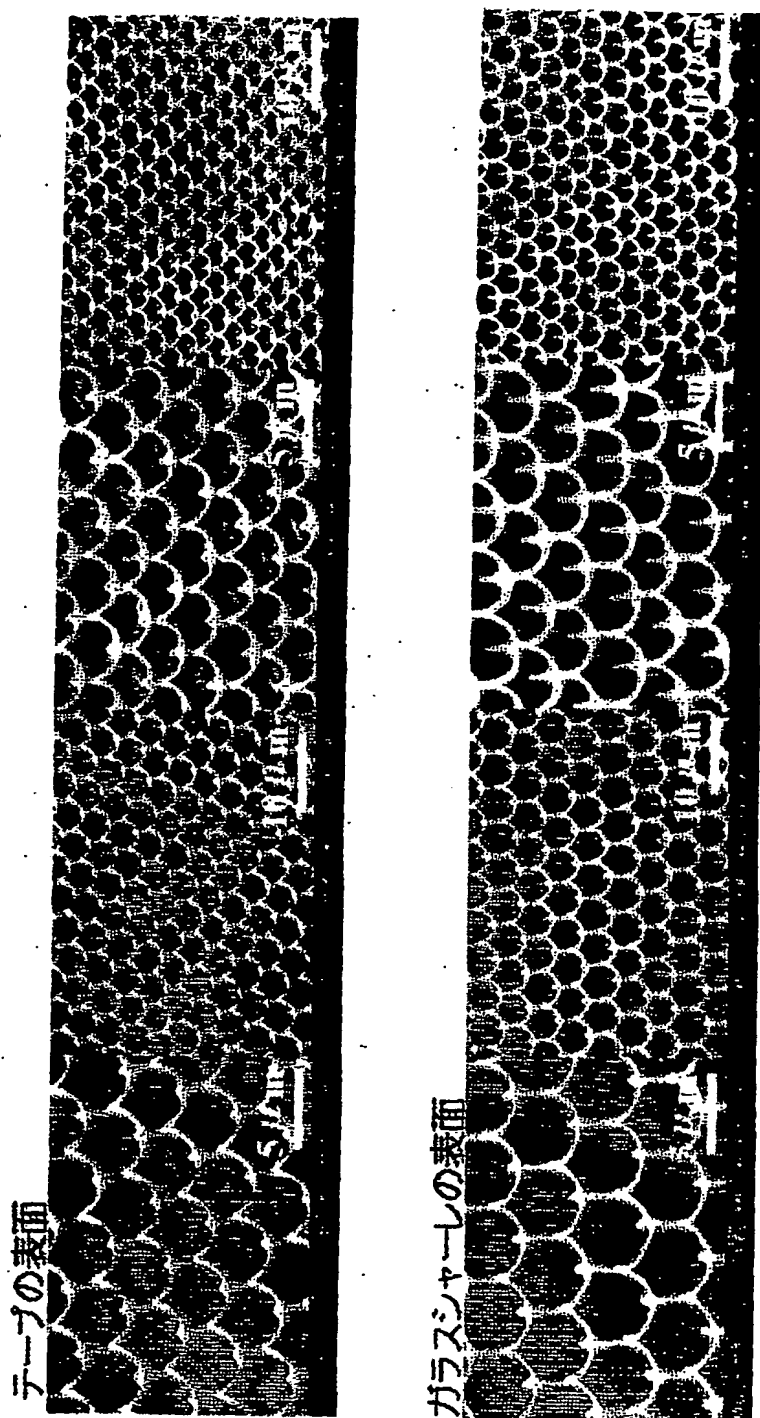
F i g . 1



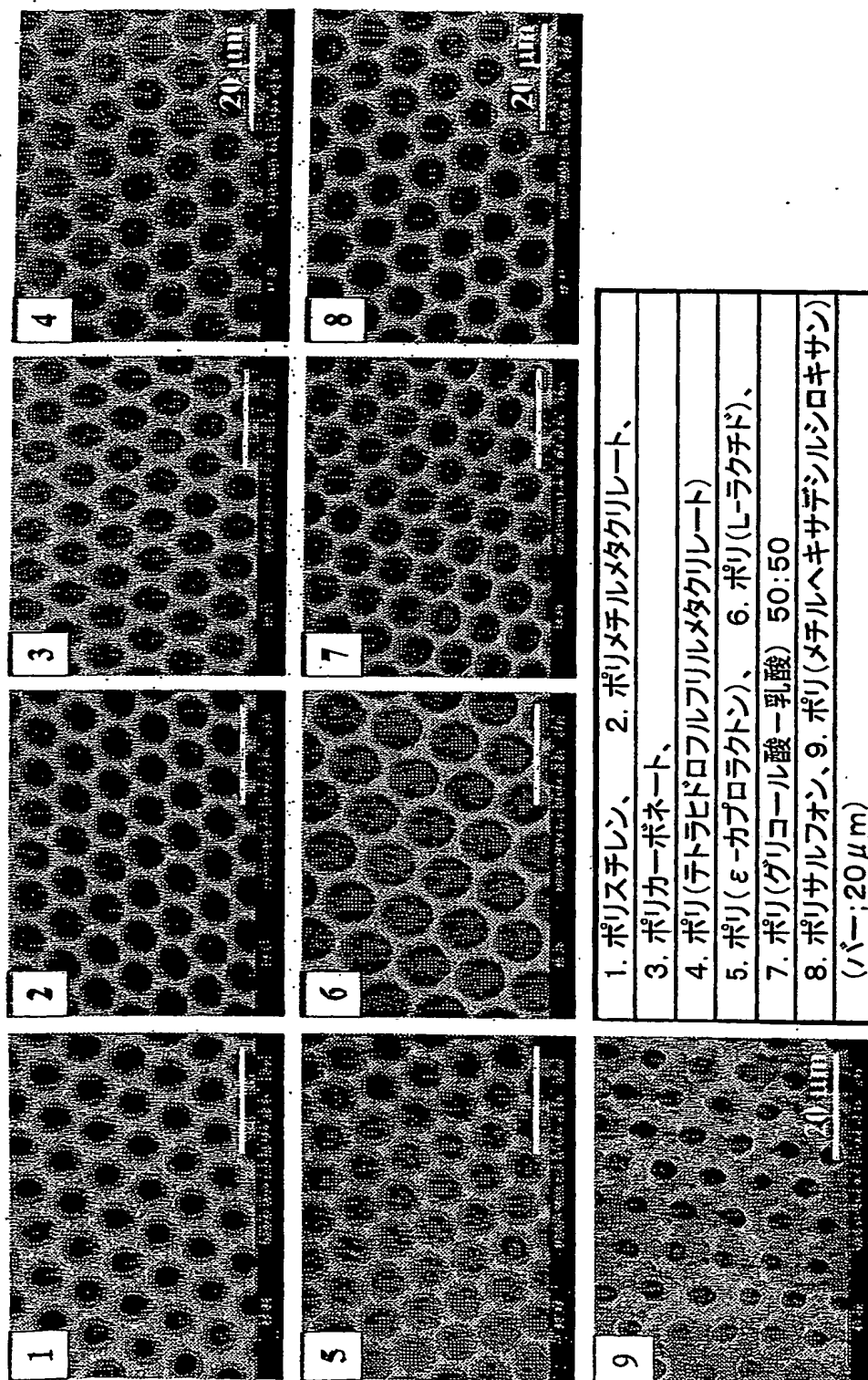
F i g . 2



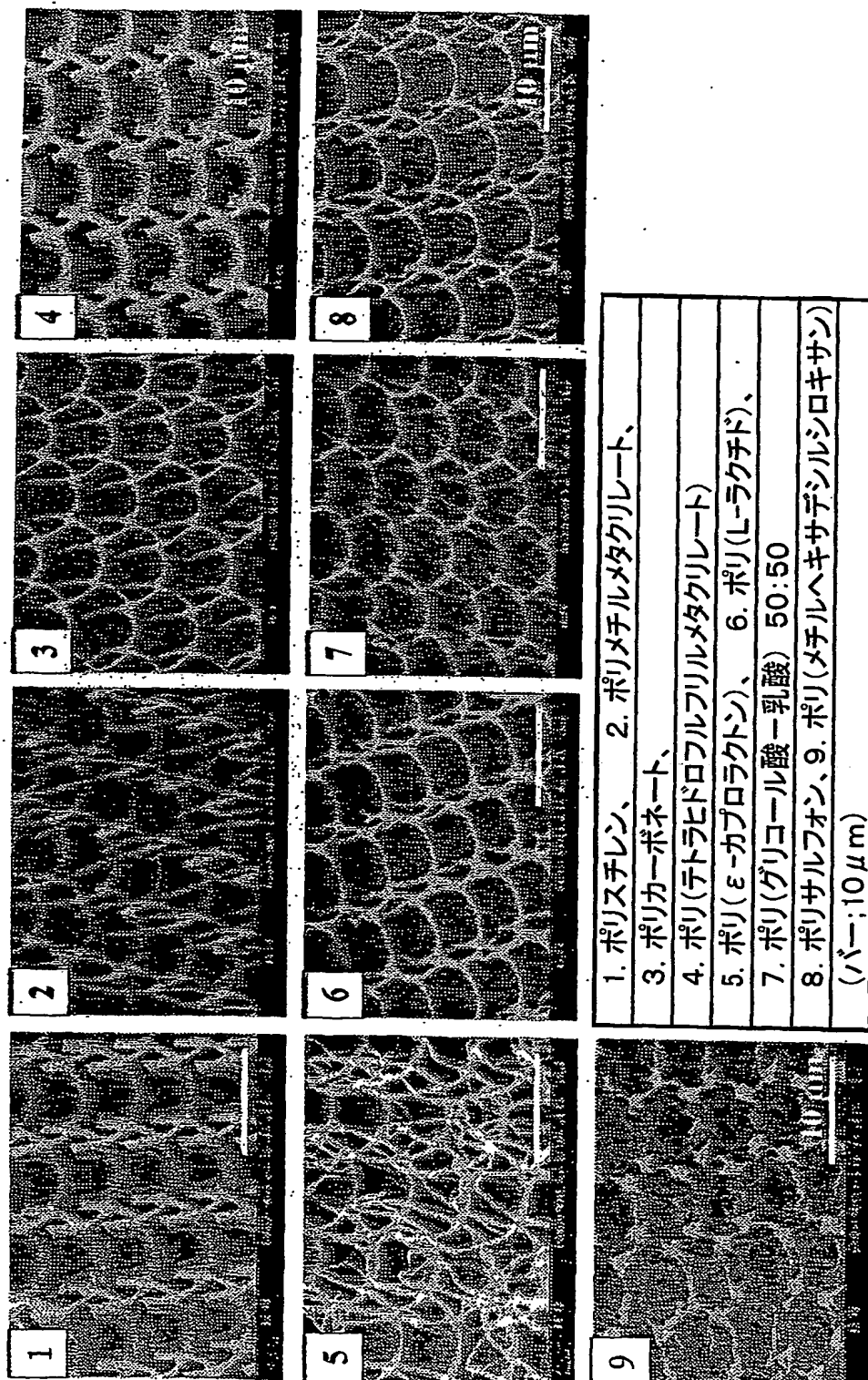
F i g . 3



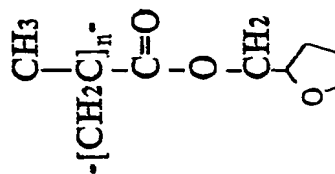
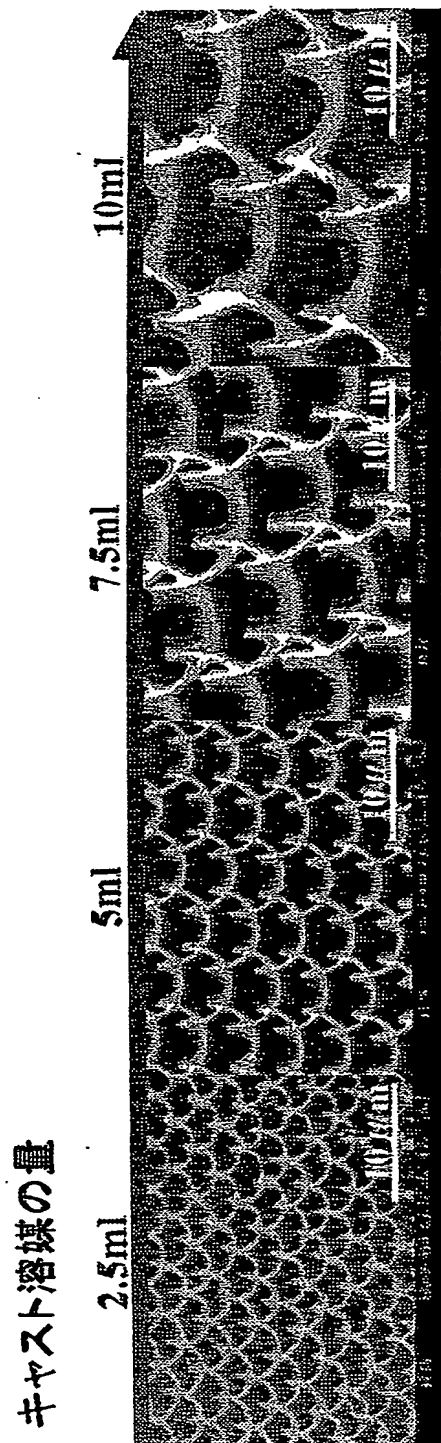
F i g . 4



F i g . 5



F i g . 6



F i g . 7

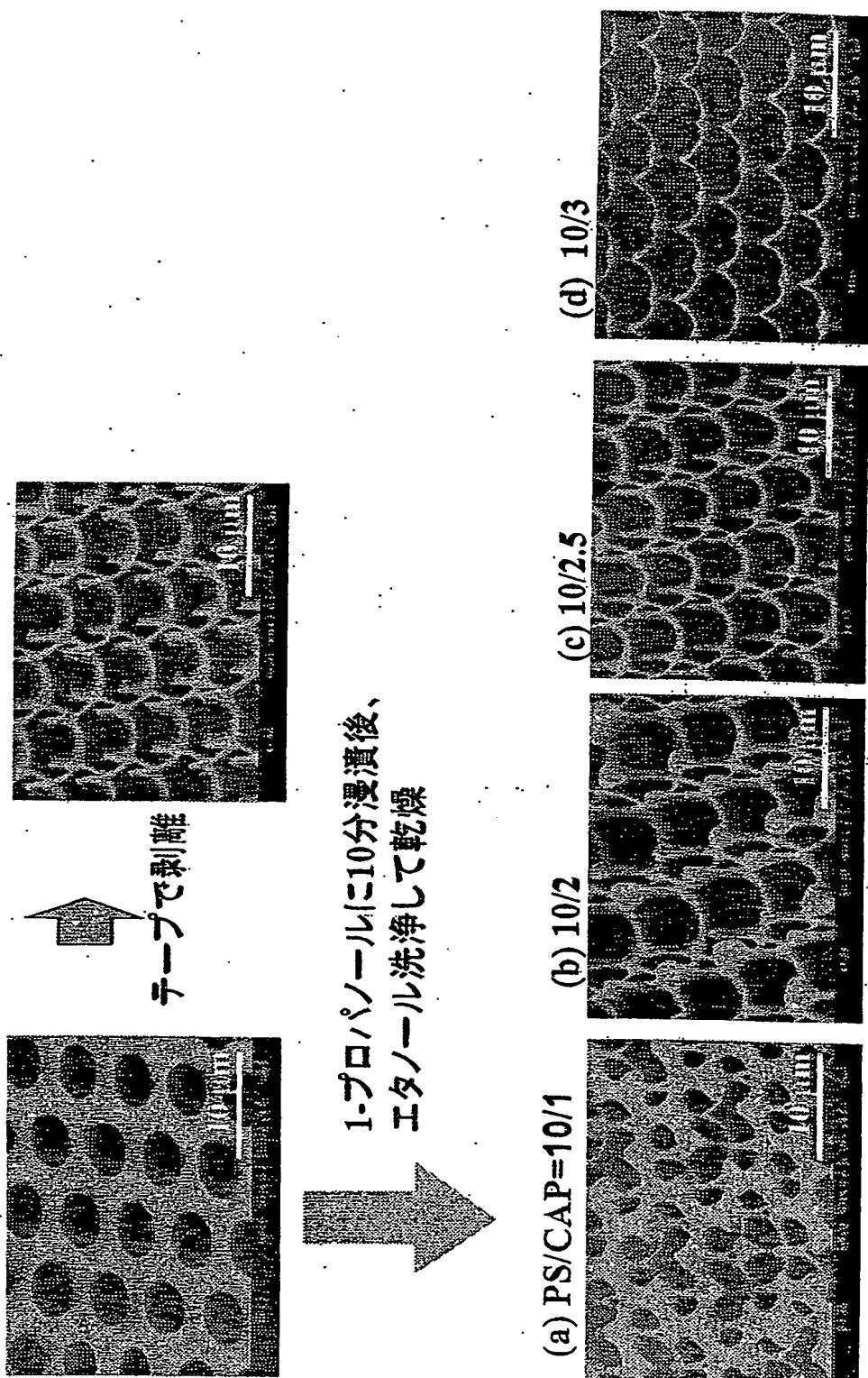
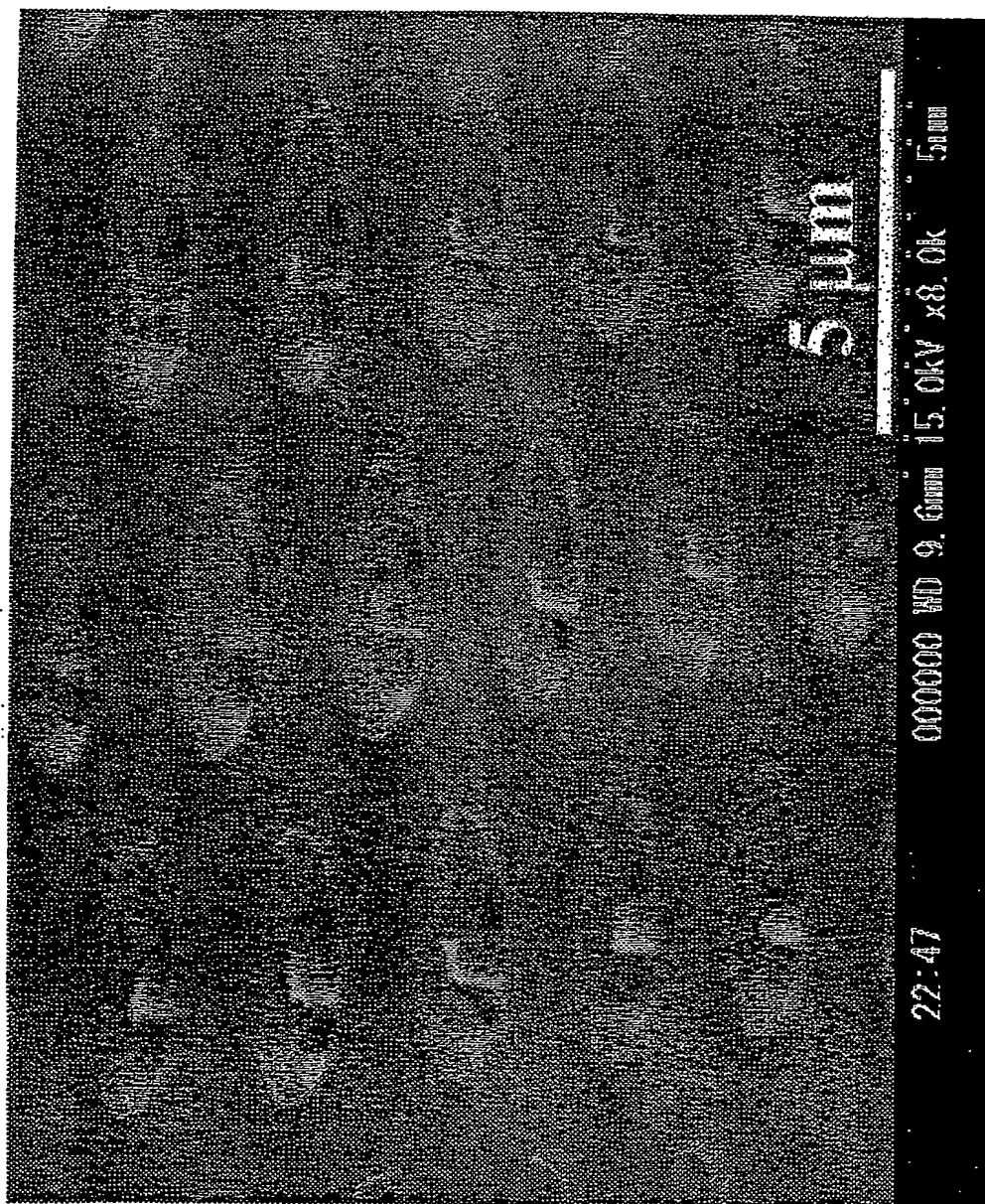


Fig. 8



F i g . 9

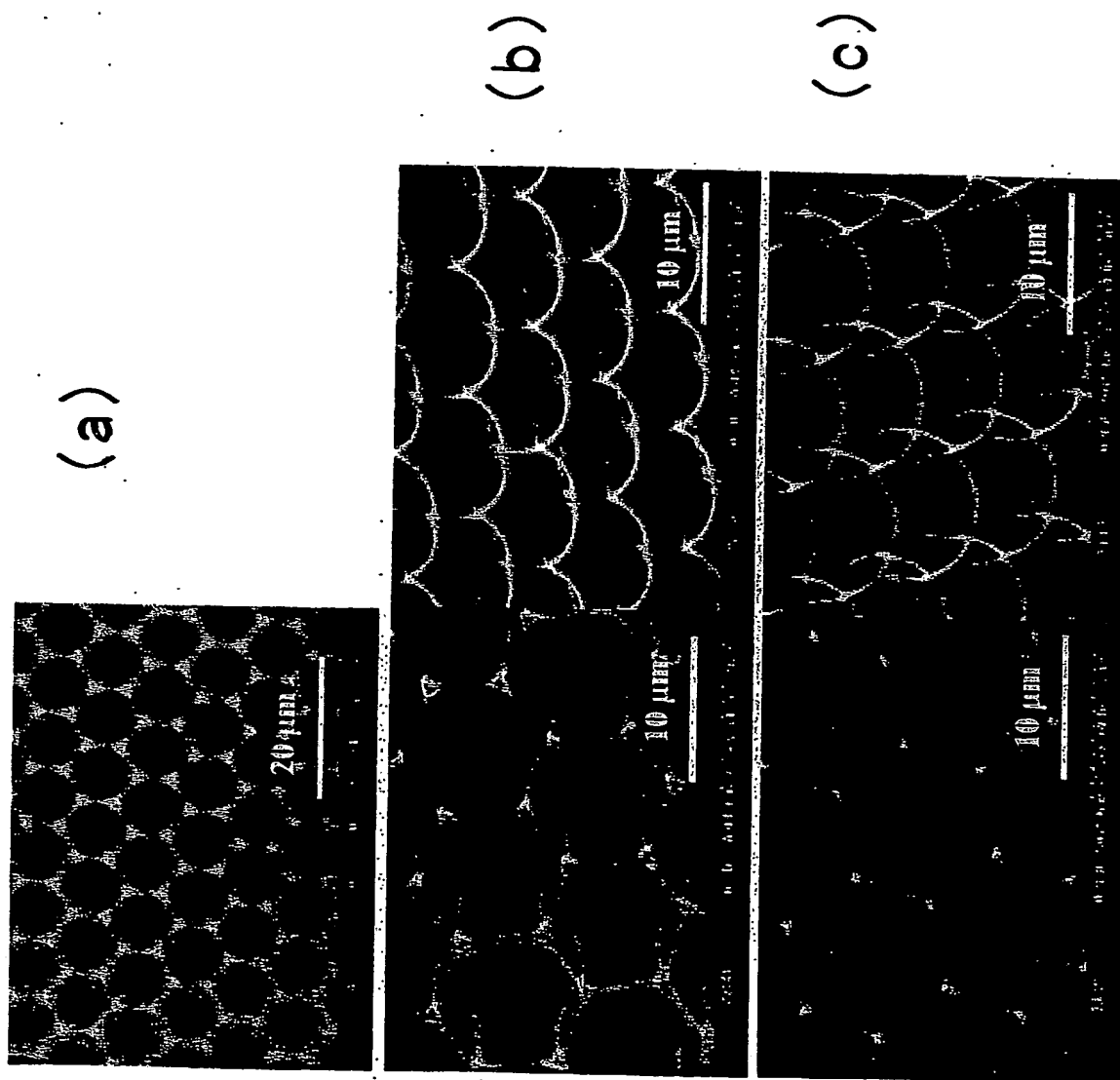
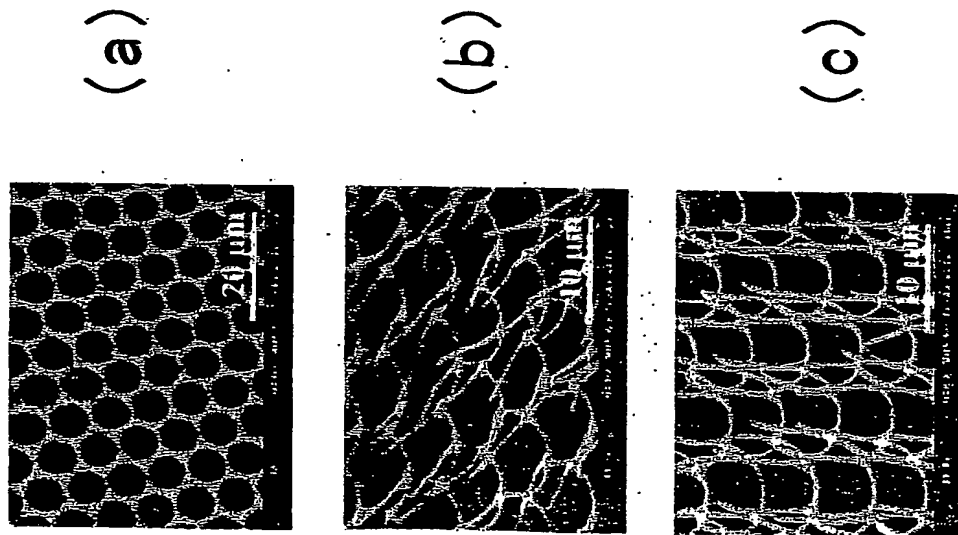


Fig. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C41/12, B29C41/36, B29D28/00, C12M3/00, C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C41/12, B29C41/36, B29D28/00, C12M3/00, C08J9/00,
B29C59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-335949 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 26 November, 2002 (26.11.02), Claims; Par. No. [0024]; drawings (Family: none)	1, 4, 7-10 2, 3, 14 5, 6, 11-13, 15-27
X Y A	JP 2001-157574 A (Terumo Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; Par. No. [0014]; drawings (Family: none)	1, 4, 7-10 2, 3, 14 5, 6, 11-13, 15-27
X	JP 9-155972 A (Kabushiki Kaisha YKY), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1, 2, 4, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2004 (15.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6291050 B1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 18 September, 2001 (18.09.01), Claims; drawings & EP 1124520 A2 & WO 2000/25715 A1 & JP 2002-528302 A	1, 3, 4, 8-10, 14
X	WO 95/32258 A1 (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 30 November, 1995 (30.11.95), Claims; drawings & DE 69520102 T & EP 0760840 B1 & JP 10-502305 A	1, 2, 4, 7, 8-10
X	WO 00/50232 A1 (Seiko Epson Corp.), 31 August, 2000 (31.08.00), Claims; drawings & AU 2640099 A	1, 2, 4, 7, 8-10
Y	EP 1247636 A2 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUR TECHOLOGIE UND INNOVATION MBH.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. No. [0006]; drawings & US 2002/84553 A1 & JP 2002-210821 A	2
Y	JP 10-108905 A (Ota Kabushiki Kaisha), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims (Family: none)	3, 14
A	JP 9-239829 A (Toray Industries, Inc.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1
P, X	JP 2003-305361 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 October, 2003 (28.10.03), Claims; drawings (Family: none)	1, 4, 8
P, X	JP 2003-253020 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims; drawings (Family: none)	1, 4, 8
P, X	JP 2002-347107 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; drawings (Family: none)	1, 4, 7-10
P, X	JP 2003-128832 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. Nos. [0015], [0016]; drawings (Family: none)	1, 4, 7-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15171

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15171

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

The matter common to claims 1-27 is a structure of microprotrusions regularly arrayed on a substrate surface. However, as a result of search, it has become apparent that this "structure of microprotrusions regularly arrayed on a substrate surface" is disclosed in JP 2002-335949 A (The Institute of Physical and Chemical Research) 26 November, 2002 (26.11.02), claims, Par. No. [0024], drawings and JP 2001-157574 A (Terumo Corp.) 12 June, 2001 (12.06.01), claims, Par. No. [0014] drawings and hence is not novel.

Therefore, the above structure is not special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

The technical feature of claim 2 is a structure of microprotrusions regularly arrayed on a substrate surface, exhibiting water repellency. Claim 3 is directed to a structure of microprotrusions regularly arrayed on a substrate surface, having been subjected to hydrophilicity imparting treatment so as to exhibit hydrophilicity. The special technical feature of claims 5, 6, 11-13 and 15-27 is comprised of "a hydrophobic organic solvent solution containing a polymer dissolved therein is cast over a substrate, and the organic solvent is evaporated in a moist atmosphere; the moisture contained in the atmosphere over the surface of casting liquid is condensed and dewed into minute waterdrops on the casting liquid surface, which minute waterdrops are dispersed in the casting liquid surface or liquid interior in the form of closest packed structure; thereafter, the minute waterdrops having undergone the dewing and the dispersion in casting liquid surface or liquid interior are evaporated to thereby obtain a porous honeycomb structure using the waterdrops as molds; and this structure is at least halved by peeling in the direction of thickness thereof".

Therefore, there is no common matter considered as special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, and hence no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be found between these different inventions.

In summing up, it is apparent that claims 1, 4 and 7-10, claim 2, claims 3 and 14 and claims 5, 6, 11-13 and 15-27 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C41/12、B29C41/36、B29D28/00、C12M3/00、
C08J9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C41/12、B29C41/36、B29D28/00、C12M3/00、
C08J9/00、B29C59/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 2002-335949 A (理化学研究所) 2002. 11. 26, 請求の範囲、【0024】図面、 (ファミリーなし)	1, 4, 7-10 2, 3, 14 5, 6, 11-13, 1 5-27
X Y A	J P 2001-157574 A (テルモ株式会社) 2001. 06. 12, 請求の範囲、【0014】図面 (ファミリーなし)	1, 4, 7-10 2, 3, 14 5, 6, 11-13, 1 5-27

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 03. 2004

国際調査報告の発送日

30. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大島 祥 吾

4 F

8710

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-155972 A (ワイケイワイ株式会社) 1997. 06. 17、請求の範囲【0021】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7
X	US 6291050 B1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2001. 09. 18 , claims, drawings & EP 1124520 A2 & WO 2000/25715 A1 & JP 2002-528302 A	1, 3, 4, 8-10, 14
X	WO 95/32258 A1 (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1995. 11. 30 , claims, drawings & DE 69520102 T & EP 0760840 B1 & JP 10-502305 A	1, 2, 4, 7, 8-1 0
X	WO 00/50232 A1 (セイコーエプソン株式会社) 2000. 08. 31 , claims, drawings & AU 2640099 A	1, 2, 4, 7, 8-1 0
Y	EP 1247636 A2 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUR TECHNOLOGIE UND INNO VATION MBH) 2002. 10. 09 claims, 【0006】 drawings & US 2002/84553 A1 & JP 2002-210821 A	2
Y	JP 10-108905 A (オオタ株式会社) 1998. 04. 28 請求の範囲、 (ファミリーなし)	3, 14
A	JP 9-239829 A (東レ株式会社) 1997. 09. 16、請求の範囲、【0008】 (ファミリーなし)	1
P. X.	JP 2003-305361 A (株式会社リコー) 2003. 10. 28、請求の範囲、図面 (ファミリーなし)	1, 4, 8
P. X.	JP 2003-253020 A (株式会社リコー) 2003. 09. 10、請求の範囲、図面 (ファミリーなし)	1, 4, 8
P. X.	JP 2002-347107 A (理化学研究所) 2002. 12. 04 請求の範囲、図面 (ファミリーなし)	1, 4, 7-10
P. X.	JP 2003-128832 A (理化学研究所) 2003. 05. 08 請求の範囲、【0015】 【0016】 図面 (ファミリーなし)	1, 4, 7-10

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別のページに記載。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲1-27に共通の事項は、基材表面に微細突起が規則的に配列してなる構造であるが、調査の結果、この「基材表面に微細突起が規則的に配列してなる構造」は、文献JP 2002-335949 A (理化学研究所) 2002. 11. 26, 請求の範囲、【0024】図面、及び文献JP 2001-157574 A (テルモ株式会社) 2001. 06. 12, 請求の範囲、【0014】図面 に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

したがって、PCT規則13. 2の第2文の意味において、前記の構造は特別な技術的な特徴ではない。

請求の範囲2は、基材表面に微細突起が規則的に配列し、撥水性を有してなる構造が技術的な特徴であり、請求の範囲3は、基材表面に微細突起が規則的に配列し、親水化処理によって親水性を有してなる構造であり、請求の範囲5, 6, 11-13, 15-27については、特別な技術的な特徴として「ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二つに分離」するという技術的な特徴を有するものである。

したがって、PCT規則13. 2の第2文の意味においての特別な技術的な特徴と考えられる共通の事項は存在しないので、これらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1, 4, 7-10, 請求の範囲2, 請求の範囲3, 14, 請求の範囲5, 6, 11-13, 15-27は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

MICRO-PILLAR STRUCTURE, AND ITS PREPARATION PROCESS

ART FIELD

The present invention relates generally to a micro-
5 pillar structure having quite a unique surface state, and
particularly to a porous thin-film structure wherein
ultramicro-pillars are regularly arranged on a substrate
surface at a given spacing and its preparation process.
More particularly, the invention concerns a porous thin-
10 film structure having a water-repellent or hydrophilic
surface, wherein ultramicro-pillars are regularly arranged
on a substrate surface. The inventive structures, because
of their own surface shape specificity, are all expected
to have ever better advantages over structures that are
15 free of micro-pillars or have irregular pillars. All
things considered, the invention pertains to a micro-
pillar structure that is applicable or usable not only as
cell culture engineering materials and medical scaffolding
materials but also as semiconductors, recording materials,
20 screens, separators, ion exchange membranes, battery
separator materials, displays, optical materials, optical
guides, acoustic equipment materials or the like in
various technical fields.

25 BACKGROUND OF THE INVENTION

Mainly in the field of biochemistry, substrates with
micropores or the like regularly formed and arranged on
their surfaces have recently been incessantly proposed and

made public as scaffolding materials in cell engineering and culture engineering in scientific literature and articles.

Applications of each of the substrates proposed so far in the art to various art fields, to say nothing of medical fields, are now under study. For instance, their applications to a diversity of fields including semiconductors, low-dielectric-constant materials, scatter layers for electronic displays, magnetic recording material, photonic crystals and cell culture substrates are now under study. Thus, such substrates attract attention as one of promising materials.

However, attempts to prepare structures with such micropores regularly arranged thereon by means of ordinary micromachining processes run across such problems as mentioned below, and it is very difficult to achieve them; such micromachining processes are still far away from practically proper means. For instance, the micromachining processes include lithography and laser machining. With these processes, however, there are some limits to the materials to be machined. In addition, an almost unlimitedly extraordinary number of micropores must be formed with regularity in mind, and so by very troublesome operations. It is not hard to imagine that micromachining requires a lot of steps and much time even though it is carried out by those pretty skilled in the art. As a matter of course, micromachining costs much.

Apart from this, there is known a so-called phase

separation process by which micropatterns are formed. However, the resulting surface state involves a reproducibility problem; only an inhomogeneous pattern is obtainable. Thus, that phase separation process is still
5 less than satisfactory for the formation of micropatterns having specific regularity.

Anyway, all the prior surface processing methods relying upon micropatterning technology require ever higher levels of techniques, and so have a lot of problems
10 such as the inability to achieve mass production, and unavoidably increased costs.

By the way, some recent literature has reported that regular micropatterns are relatively easily formed by casting a dilute polymer solution on a solid substrate.
15 One typical process has been proposed by a researcher group including the present inventors (see non-patent publication 1). According to this process, a dilute polymer solution is cast, and the solvent is evaporated thereby forming a dot (pillar, protuberance, or
20 projection) pattern of microstructure in the polymer. Even that process is unsatisfactory, because it is still difficult to obtain any microdot pattern with such regularity as to control a dot array.

It has also been proposed to form a porous film
25 having a micro-honeycomb pattern as a microstructure (non-patent publications 2 and 3). In this process wherein a special polymer having a moiety of strong self-aggregation force and a flexibility-developing moiety in combination

is used, that polymer is dissolved in a hydrophobic organic solution, and the solution is then cast thereby forming said pattern.

5 The group including the present inventors has made an intensive study of this process as well, and succeeded in preparing a microstructure having a unique honeycomb structure by choice of a specific polymer. The results have been reported in articles (non-patent publications 4 and 5).

10 That is, the inventors have succeeded in the formation of a porous thin film having a honeycomb pattern structure by using as the constituent of said polymer an amphiphilic polymer comprising a hydrophilic acrylamide polymer as a main chain and having a dodecyl group as a
15 hydrophobic side chain and a lactose or carboxyl group as a hydrophilic side chain or an ionic complex of an anionic polysaccharide such as heparin or dextran sulfate with a quaternary long-chain alkyl-ammonium salt.

The inventors have also found that porous honeycomb
20 structure films prepared from various biodegradable polymers provide an especially promising material for cell culture substrates, and filed a patent application for them (patent publication 1).

The preparation process proposed by the inventors in
25 that patent application involves an extremely simplified operation wherein a porous honeycomb structure film is obtainable by blowing a high-humidity air onto a cast film of a hydrophobic organic solution having a controlled

concentration or the cast film is placed in a high-humidity atmosphere, and so is favorable in terms of preparation cost.

5 In that case, the pore diameter of the porous film can be controlled in the range of 0.1 to 100 μm by changing the diameter of water droplets acting as pore casts. Thus, the proposal by the inventors is of great originality and excellence.

Non-Patent Publication 1

10 Chemistry Letters, 821, 1996

Non-Patent Publication 2

Science 283, 373, 1999

Non-Patent Publication 3

Nature 369, 387, 1994

15 Non-Patent Publication 4

Thin Solid Films 327, 829, 1998

Non-Patent Publication 5

Molecular Cryst. Liq. Cryst. 322, 305, 1998

Patent Publication 1

20 JP(A) 200-1157574

The studies and proposals mentioned above underlie the present invention. One object of the invention is to achieve a further extension of them so that a structure that has not just a honeycomb texture but also with micro-
25 pillars formed on its surface can be obtained by means of an extremely simplified process.

Another object of the invention is to provide, through a very simplified process, a micro-pillar

structure with anisotropy imparted thereto, a micro-pillar structure enriched in water repellency, and a micro-pillar structure enriched in hydrophilicity.

5

DISCLOSURE OF THE INVENTION

As a result of intensive studies of the technology mentioned above and a further extension thereof, the inventors have now succeeded in obtaining a structure that has quite an unheard-of surface properties, i.e., an
10 regular array of micro-pillars. That is, the inventors have succeeded in the preparation of a structure having absolutely unique micro-pillars by starting from a solution of a polymer in a hydrophobic organic solvent to obtain a porous thin film of honeycomb structure as an
15 intermediate, and bisecting the intermediate by peeling in its thickness direction.

Having been made on the basis of this success and findings obtained along the way, the present invention is embodied as follows.

20

(1) A micro-pillar structure, characterized in that micro-pillars are regularly arranged on a substrate surface.

(2) A micro-pillar structure having a water-repellent surface, characterized in that micro-pillars are
25 regularly arranged on a substrate surface, and have water repellency.

(3) A micro-pillar structure having a hydrophilic surface, characterized in that micro-pillars are regularly

arranged on a substrate surface, and are made hydrophilic by a hydrophilicity-imparting treatment.

(4) A micro-pillar structure according to any one of (1) to (3) above, wherein said substrate and said
5 micro-pillars comprise a polymer and, if required, includes a modifier.

(5) A micro-pillar structure according to any one of (1) to (4) above, wherein said substrate and said micro-pillars use as a precursor a porous honeycomb
10 structure comprising a polymer and, if required, including a modifier, and said structure is obtained by bisecting said precursor by peeling in a thickness direction.

(6) A micro-pillar structure according to (5) above, wherein said precursor or the substrate obtained
15 from said precursor is in a thin-film form.

(7) A micro-pillar structure according to any one of (1) to (5) above, wherein said micro-pillars are arranged at a length of 0.1 to 50 μm , a tip length of 0.01 to 20 μm and a spacing of 0.1 to 100 μm .

20 (8) A micro-pillar structure according to claim 4 or 5, wherein said polymer includes a hydrophobic or biodegradable polymer, and includes an amphiphilic polymer.

(9) A micro-pillar structure according to (8) above, wherein said polymer comprises 50 to 99% of said
25 hydrophobic polymer and/or said biodegradable polymer with the rest being said amphiphilic polymer.

(10) A micro-pillar structure according to (8) or

(9) above, wherein a polyester, a poly(meth)acrylate, a polycarbonate or a polystyrene is used as said hydrophobic or biodegradable polymer.

5 (11) A micro-pillar structure according to any one of (1) to (10) above, characterized in that a solution having a polymer dissolved in a hydrophobic organic solvent is cast on a substrate, said organic solvent is evaporated in a moist atmosphere to condense moisture contained in an atmosphere prevailing on a surface of said
10 cast solution into micro-droplets, said micro-droplets are dispersed on the surface of said cast solution or in said cast solution into a close-packed structure, said micro-droplets, condensed and dispersed on the surface of said cast solution or in said cast solution, are evaporated to
15 obtain a porous honeycomb structure with said droplets used as casts, and said porous honeycomb structure is at least bisected by peeling in a thickness direction, thereby obtaining honeycomb structures wherein micro-pillars are regularly formed and arranged by said
20 bisection on peeled sections.

(12) A micro-pillar structure according to any one of (1) to (11) above, characterized in that said micro-pillars are oriented in any direction except for a vertical direction and set with anisotropy.

25 (13) A micro-pillar structure according to (12) above, characterized in that said anisotropic micro-pillars are obtained by a peeling treatment including transverse shearing stress in such a way that when the

porous honeycomb structure that is a micro-pillar precursor is sectioned by peeling in the thickness direction, the resulting micro-pillars are oriented in any direction except for the vertical direction.

5 (14) A micro-pillar structure according to (3) above, wherein said hydrophilicity-imparting treatment is any one or a combination of a chemical modification treatment, an ozone oxidization treatment and an alkali treatment.

10 (15) A process for preparing a micro-pillar structure, characterized in that a solution having a polymer dissolved in a hydrophobic organic solvent is cast on a substrate, said organic solvent is evaporated in a moist atmosphere to condense moisture contained in an
15 atmosphere prevailing on a surface of said cast solution into micro-droplets, said micro-droplets are dispersed on the surface of said cast solution or in said cast solution into a close-packed structure, said micro-droplets, condensed and dispersed on the surface of said cast
20 solution or in said cast solution, are evaporated to obtain a porous honeycomb structure with said droplets used as casts, and said porous honeycomb structure is at least bisected by peeling in a thickness direction, thereby obtaining honeycomb structures wherein micro-
25 pillars are regularly formed and arranged by said bisection on peeled sections.

 (16) A process for preparing a micro-pillar structure according to (15) above, characterized in that

said polymer is composed of a hydrophobic or biodegradable polymer and an amphiphilic polymer and, if required, a modifier is incorporated therein.

(17) A process for preparing a micro-pillar
5 structure according to (16) above, wherein said polymer comprises 50 to 99% of said hydrophobic polymer or said biodegradable polymer with the rest being said amphiphilic polymer.

(18) A process for preparing a micro-pillar
10 structure according to (16) or (17) above, characterized in that said hydrophobic or biodegradable polymer comprises a polymer having a polyester, a poly(meth)acrylate, a polycarbonate or a polystyrene as a basic skeleton.

15 (19) A process for preparing a micro-pillar structure according to (15) above, wherein said moist atmosphere is adjusted to a relative humidity of 50 to 95%.

(20) A process for preparing a micro-pillar
20 structure according to (15) or (19) above, characterized in that said atmosphere is an ordinary air atmosphere.

(21) A process for preparing a micro-pillar
structure according to (15) above, characterized in that operation for evaporation of said organic solvent in said moist atmosphere is carried out by blowing an atmosphere
25 having a high humidity onto an evaporation interface of said organic solvent.

(22) A process for preparing a micro-pillar
structure according to (15) above, characterized in that

peeling operation is carried out by use of an adhesive tape.

(23) A process for preparing a micro-pillar structure according to (15) above, characterized in that
5 peeling operation is carried out by dissolution of the polymer.

(24) A process for preparing a micro-pillar structure according to (15) above, characterized in that peeling operation is carried out by ultrasonic irradiation.

10 (25) A process for preparing a micro-pillar structure according to any one of (15) to (24) above, characterized in that said micro-pillars are arranged at a length of 0.1 to 50 μm , a tip length of 0.01 to 20 μm and a spacing of 0.1 to 100 μm .

15 (26) A process for preparing a micro-pillar structure according to any one of (15) to (25) above, wherein said micro-pillars are oriented in any direction except for a vertical direction and set with anisotropy.

(27) A process for preparing a micro-pillar
20 structure according to (26) above, characterized in that said anisotropic micro-pillars are obtained by a peeling treatment with transverse shearing stress in such a way that when the porous honeycomb structure that is a micro-pillar precursor is sectioned by peeling in the thickness
25 direction, the resulting micro-pillars are oriented in any direction except for the vertical direction.

ADVANTAGES OF THE INVENTION

The present invention provides quite an unheard-of material by casting a dilute polymer solution onto a solid substrate with water vapor used as casts to obtain a thin
5 film of a honeycomb structure having an orderly micro-pattern, and sectioning the thin film by peeling in its thickness direction thereby obtaining thin-film micro-pillar structures with micro-pillars regularly arranged and formed on the sectioned thin-film sections. This
10 novel material, because of having striking surface properties due to micro-pillars regularly arranged on its surface, could hereafter find applications, with a great deal of advantages, in the following various fields: as chemical valves, DNA chips, protein chips and cyto-
15 diagnosis chips, for cell culture engineering, as medical scaffolding materials, semiconductors, recording materials, separators, ion exchange membranes, battery separator materials, optical materials for displays and light guides, catalyst carriers, cell culture substrates and anisotropic
20 solid, electrically conductive materials, for micro-passageways, etc. Further, the material of the invention could provide, with a good deal of advantages, a surface well suitable as a biochip surface for controlling material flows in a constant direction and a low friction
25 resistance surface for diminishing air or water resistance in a certain direction alone. However, such advantages are nothing more than exemplification; the micro-pillar structure of the material of the invention could

contribute much to accelerated contact effects or operations for separation of liquids by evaporation and drying in various reaction operations by gas-liquid contact reactions or liquid-liquid contact reactions.

5 The material of the invention also could possibly be used for specific flow passages, for instance, because pores formed on its surface cooperate with micro-pillars connected thereto to cause a liquid flowing on the surface that faces away the micro-pillars to be discharged to an
10 external space through the combined pores and micro-pillars. That is, the material of the invention could be used not only as a medical material used for designing artificial blood vessels, artificial kidneys, etc., but also as kinetic materials for microrobots, micro-biorobots
15 or the like, because the micro-pillars can be controlled to put them in any desired artificial ciliary movement. Further, the material of the invention could possibly be used for designing filters with reduced pressure losses, because the above arrangement enables liquids to be
20 effectively discharged out of filter operations.

Furthermore, the novel material of the invention, because of its free-form feature, could be used in various forms as well as in various applications. Thus, the material of the invention could hereafter be applied and used as a new
25 material in microtechnology that will be ever more advanced with progresses in nanotechnology, with a great deal of advantages resulting from the specificity of the surface shape.

In particular, the aforesaid micro-pillar structure having a hydrophobic surface would be much more often used in technical fields where water repellent surfaces are now in stronger need than ever before. Such trends and applications are reviewed in a number of publications, and numerous aspects of various applications are reviewed and and mentioned there (for example, 1. "State-of-the-art trends in high water-repellency technology - from ultra-water repellent materials to the latest applications", Toray Research Center, 2001, and 2. "Material Integration", Vol. 14, No. 10, 2001). Still, with all processing methods so far available in the art, there are some limits to the materials to be processed, and much time and added costs are taken for processing steps. Aspect (2) of the invention and its related sub-aspects can provide a new material enough to meet such needs by a simple forming means. From now on, the material of the invention is expected to enjoy wide uses in diverse fields and make a great contribution to developments.

In some fields where the aforesaid water repellency is needed, there is an increasing need for an affinity for water. For designing filters for filtering purposes, for instance, it is required to improve the efficiency of separation of water from the surface of a filter material and, hence, keep the material hydrophilic. Aspect (3) of the invention and its related sub-aspects concerning the hydrophilic surface can provide a new material that has a surface rich in hydrophilicity so as to meet that.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is illustrative of an SEM image of the porous honeycomb structure (film) obtained on a laboratory dish as described in Example 1, and an SEM image of its surface.

Fig. 2 is illustrative of an SEM image (top) of the porous honeycomb structure described in Example 1, and an SEM image (bottom) of its three-dimensional structure.

Fig. 3 is illustrative of an SEM image of the micro-pillar structure of Example 1 obtained after sectioning by peeling, as taken from an oblique direction.

Fig. 4 is illustrative of SEM images of the porous honeycomb structures (films) made of various polymers set forth in Example 2.

Fig. 5 is illustrative of SEM images of the micro-pillar structures that were prepared by peeling tapes off the porous honeycomb structures (films) of Example 2.

Fig. 6 is illustrative of an SEM image of the micro-pillar structure of Example 3.

Fig. 7 is illustrative of SEM images of the micro-pillar structures obtained by the dissolution of the polymer in Example 4.

Fig. 8 is illustrative of an SEM image of the micro-pillar structure obtained by ultrasonic irradiation in Example 5.

Fig. 9 is illustrative of SEM images of the anisotropic micro-pillar structure of Example 6.

Fig. 10(a) is illustrative of an SEM image of the

anisotropic micro-pillar structure of Example 7, as taken from right above, and Figs. 10(b) and 10(c) are illustrative of its SEM images as taken from a 55° oblique direction.

5

BEST MODE OF CARRYING OUT THE INVENTION

As already explained, the micro-pillar structure of the invention is prepared through two steps, one for obtaining a porous honeycomb structure and another for sectioning it off by peeling. Such a series of operations will now be summarized below.

At the first step, a solution of a hydrophobic or biodegradable polymer and an amphiphilic polymer dissolved in a hydrophobic organic solvent is provided, and then cast on a substrate. Subsequently, the organic solvent is slowly evaporated in an air having a relative humidity of 50% or higher or, alternatively, it is evaporated by blowing a high-humidity atmospheric gas to the surface of the cast solution, so that moisture is condensed on the surface of the cast solution by the latent heat of evaporation into micro-droplets that are dispersed on the surface of the solution or in the solution into a close-packed structure. Finally, the micro-droplets, condensed and dispersed on the surface of the solution or in the solution, are evaporated to obtain a porous honeycomb structure with the droplets used as templates. At the second step, an adhesive tape is applied over the

resulting honeycomb structure, and then peeled off by pulling or other peeling means to bisect the honeycomb structure, thereby obtaining structures wherein micro-pillars formed by fracturing of the honeycomb structure
5 are regularly arranged on the bisected sections.

More specifically, in the process of obtaining the porous honeycomb structure with the droplets used as templates at the first step, the moisture is condensed on the surface of the cast solution into micro-droplets
10 dispersed on the surface of the cast solution or in the cast solution into a close-packed structure, and the droplets are then evaporated to obtain a structure with closely packed micropores of 0.1 to 100 μm in diameter, i.e., a thin-film form of honeycomb structure. As
15 previously described, that process itself has been proposed on the basis of a specific polymer, and filed in the form of a patent application. However, it has now been found that the honeycomb structure (Fig. 1) formed by the above process has a structure wherein, with the micro-
20 droplets used as casts, one pore is supported by six posts that are constricted in the middle (Fig. 2); such findings underlie the invention.

That is, the porous honeycomb structure is sectioned off by peeling, thereby obtaining a state or structure
25 wherein micro-pillars are quite regularly arranged and formed on the surfaces sectioned by peeling.

In the invention, the first process is linked to the second process wherein the honeycomb structure is broken

away by peeling operation, thereby obtaining a texture with micro-pillars of given length formed at a given spacing.

It is here noted that Fig. 1 is illustrative of a porous honeycomb structure, as formed in a laboratory dish and as scaled up to two scales, and Fig. 2 is illustrative of an image thereof further scaled up by an electron microscope (SEM), and illustrates in schematic a three-dimension texture thereof.

For the hydrophobic or biodegradable polymer employed herein, for instance, it is preferable in view of solubility in the organic solvent to use polylactic acid; lactic acid-glycolic acid copolymers; polyhydroxybutyric acid, polycaprolactone; biodegradable aliphatic polyesters such as polyethylene adipate and polybutylene adipate; aliphatic polycarbonates such as polybutylene carbonate and polyethylene carbonate; polystyrenes; polysulfones; polymethylhexadecylsiloxanes; polyvinylcarbazoles; polytetrahydrofulfuryl methacrylates; polybutyl methacrylates; polymethyl methacrylates; and polycarbonates.

For the amphiphilic polymer employed herein on which no particular limitation is placed, it is preferable to use amphiphilic polymers having a polyethylene glycol-polypropylene glycol block copolymer or an acrylamide polymer as a main chain skeleton and containing a dodecyl group as a hydrophobic side chain and a lactose or carboxyl group as a hydrophilic side chain, or amphiphilic polymers having as a hydrophilic group a water-soluble

protein, for instance, an ion complex of an anionic polymer such as heparin or nucleic acids, e.g., dextran sulfate DNA or RNA with a long-chain alkyl ammonium salt, gelatin, collagen, and albumin, because they are easily
5 available.

For preparing the porous-honeycomb-structure thin film that provides the micro-pillar structure of the invention, it is imperative to form micro-droplets on the polymer solution, and so the organic solvent used must be
10 a water-insoluble one. It is also necessary that each polymer used be soluble in the organic solvent. Yet another requirement for the organic solvent is that it evaporates off readily, and causes moisture to condense readily by the latent heat of evaporation.

15 While the organic solvent is not particularly limited insofar as it possesses such properties, it is understood that it is desired to use easily available, toxicity-free organic solvents. Specific mention is made of, for instance, halogen-based organic solvents such as
20 chloroform, dichloromethane and dichloroethane; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene; esters such as ethyl acetate and butyl acetate; water-insoluble ketones such as methyl isobutyl ketone; and carbon disulfide. Those organic solvents may be used alone or in
25 the form of a mixed solvent comprising a combination of two or more.

The combined concentration of both the hydrophobic or biodegradable polymer and the amphiphilic polymer, all

soluble in the organic solvent(s), is in the range of preferably 0.01 to 20 wt%, and more preferably 0.1 to 10 wt%. Polymer concentrations of lower than 0.01 wt% are not desired because the ensuing thin film has insufficient
5 dynamic strength. Too high polymer concentrations of more than 20 wt% fail to give any good enough honeycomb structure. The composition ratio of the hydrophobic or biodegradable polymer to the amphiphilic polymer should be in the range of 99:1 to 50:50 (wt/wt). The amphiphilic
10 polymer ratios of less than 1 and more than 50 are not preferable because in the former case no uniform porous structure is obtainable and in the latter case the resulting porous thin film lacks stability, especially dynamic stability.

15 In the invention, the solution of those polymers in the organic solvent is cast on the substrate to prepare a porous thin film. For that substrate, it is preferable to avoid use of substrate materials that are mutually dissoluble in the solution of the polymers dissolved in
20 the organic solvent or undergo corrosion and reaction therewith or rely on chemically stable substrate materials. For instance, mention is made of inorganic materials such as glasses, metals and silicon wafers; and polymers excellent in resistance to organic solvents, such as
25 polypropylene, polyethylene, polyether ketone and fluoro-resin. While all the above substrate materials have a solid surface, it is understood that the invention is not always limited to them. In other words, it is acceptable

to make use of liquids such as water, liquid paraffin and liquid polyether. After the starting polymer solution is spread on that liquid, similar operation is carried out or, specifically, the organic solvent is evaporated in a high-
5 humidity atmosphere to obtain a thin film having a porous honeycomb structure with droplets used as casts.

Thereafter, similar peeling operation is performed to form micro-pillars. Use of the liquid for the substrate is rather preferable to prepare thinner films because the
10 thickness of the polymer solution spread on the substrate can be controlled by surface tension.

The structure can be easily removed by itself from any of the substrates while taking advantage of the feature, i.e., self-supportability, of the thin film of
15 the porous honeycomb structure.

In the invention, a possible mechanism of forming the porous honeycomb structure could be as follows. As the hydrophobic organic solvent is evaporated, it gets rid of latent heat, lowering the temperature of the surface of
20 the cast thin film to condense moisture, thereby aggregating and depositing micro-droplets of water on the surface of the polymer solution. The hydrophilic moiety in the polymer solution then works to decrease the surface tension between water and the hydrophobic organic solvent,
25 so that micro-particles of water can be stabilized against coming together into an aggregate. As the solvent is further evaporated, it allows hexagonal droplets to be arranged in close-packed form and, eventually, as the

water is evaporated off, it allows the polymer to be used as arranged in orderly honeycomb form. Therefore, the environment in which the thin film is to be prepared should preferably have a relative humidity in the range of 50 to 95%. A relative humidity of less than 50% is not preferable because the condensation of water on the cast thin film becomes insufficient, and a relative humidity of more than 95% is again not preferable because environment control becomes difficult.

As can be appreciated from the foregoing, the "porous honeycomb structure" of the invention has a double-layer texture in which two films are put one upon another (see Fig. 2) with micropores regularly arranged between them, wherein each micropore is supported by six posts that are constricted in the middle. A possible reason for the formation of such a complicated and orderly texture could be that atmospheric moisture is condensed by the latent heat of evaporation of the solvent on the surface of the cast polymer solution and water droplets are hexagonally close-packed, causing the polymer to be precipitated in a space except for the water droplets.

The pore diameter and thickness of the porous thin film may be controlled by varying the concentration of the solution to be cast, the type of the solvent, the amount of the solution, the prevailing atmosphere or the flow rate, temperature and humidity of the air to be blown, i.e., controlling the evaporation speed of the solvent and the condensation speed in a suitable combination, whereby

the growth of water droplets that provide the casts for pore diameter and the evaporation rate of the solvent are controllable. The pore diameter and thickness of the thus obtained porous thin film that is the precursor of the
5 micro-pillar structure are in the range of 0.1 to 100 μm .

The high-humidity air to be blown onto the film may have a relative humidity such that atmospheric moisture can be condensed on the surface of the film, i.e., a relative humidity of 20 to 100% although it varies with
10 temperature. In the invention, not only is air usable but relatively inert gases such as nitrogen and argon may be used as well.

The flow rate of the high-humidity air to be blown onto the film may be such that the atmospheric air is
15 condensed on the surface of the film and the solvent used for casting is evaporated.

The temperature of the atmosphere for blowing the high-humidity air may be such that the solvent used for casting is evaporated.

20 By way of illustration but not by way of limitation, the peeling operation for the surface of the porous thin film is typically carried out by means of peeling off an adhesive tape applied over the surface of the thin film. The peeling operation by the adhesive tape is capable of
25 forming a micro-pillar structure even on a curved substrate, because a similar micro-pillar structure can be formed on either a substrate side or a tape side. Some other peeling operations are also usable, including

ultrasonic irradiation, or dissolution of polymer. It is here noted that the micro-pillar structure formed on the substrate side can be easily peeled off as a self-supporting thin film.

5 The porous-honeycomb-structure thin film provides the precursor of the micro-pillar structure, and so the spacing between the micro-pillars is in the range of about 0.1 to 100 μm depending on the pore diameter of the porous thin film. The height and tip size of the micro-pillar
10 structure are in the ranges of about 0.1 to 100 μm and 0.01 to 20 μm , respectively, depending on the thickness of the porous thin film, the peeling operation applied and the material used.

 It is here noted that the "micro-pillar structure" used herein refers to a structure in which a plurality of
15 pillars of substantially constant height are regularly arranged at a substantially constant spacing. Sectional shape of each pillar is not exclusively any of circular, oval, hexagonal, rectangular, square or other shapes.

20 The micro-pillar structure of the invention, because of having micro-pillars formed thereon, has much better properties than structures free from micro-pillars or having irregular micro-pillars, such as decreased surface resistance and much improved water repellency. To add to
25 this, the micro-pillar structure of the invention could have applications as a culture substrate in cell culture technology to improve the rate of deposition of cells,

producing excellent actions on cell growth and differentiation, etc. As a matter of course, the micro-pillar structure of the invention is quite an unheard-of material in view of not only its surface properties but
5 also its generally unique micro-texture, and so is of great significance. The inventors make sure that novel structure could hereafter have great impacts on material designing in various fields, and give rise to far better advantages contributing much to developments in the
10 industry.

EXAMPLES

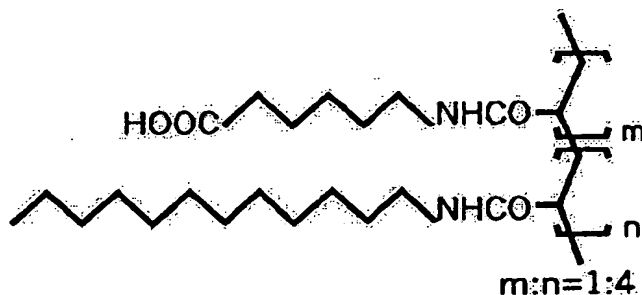
The present invention is now explained with reference to the drawings and examples. However, the
15 examples are given as an aid to a better understanding of the invention and the invention is not limited thereto whatsoever.

Example 1

Four (4) ml of a chloroform solution (having a
20 polymer concentration of 4 mg/l) in which a polystyrene having an average molecular weight of 200,000 was mixed with an amphiphilic polyacrylamide (compound 1Cap formally called dodecylacrylamide- ω -carboxyhexylacrylamide) at a weight ratio of 10:1 were cast on a glass laboratory dish
25 of 10 cm in diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 70% blown onto the solution in a flow rate of

2 l per minute to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure (Figs. 1 and 2). An adhesive tape was then applied over the surface of a film-like sample piece obtained in the laboratory dish, after which the tape was peeled off in a thickness direction to prepare a micro-pillar structure. Oblique observation under an electron microscope (hereinafter called SEM for short) indicated that structures with micro-pillars, having quite high regularity, could be obtained on both a tape side and a glass laboratory dish side (Fig. 3).

Structural Formula of Cap



Example 2

Six (6) ml of each of chloroform solutions (having a polymer concentration of 4 mg/l) in which nine polymers, i.e., 1. polystyrene, 2. polymethyl methacrylate, 3. polycarbonate, 4. polytetrahydrofurfuryl methacrylate, 5. poly(ϵ -caprolactone), 6. polylactic acid, 7. poly(glycolic acid-lactic acid) copolymer (having a composition rate of 50:50), 8. polysulfone, and 9. polymethylhexadecylsiloxane

were each mixed with an amphiphilic polyacrylamide (compound 1Cap: dodecylacrylamide- ω -carboxyhexyl-acrylamide) at a weight ratio of 10:1 were cast on a glass laboratory dish of 10 cm in diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 70% blown onto the solution in a flow rate of 3 l per minute to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure in which ultramicro-pores all lined up regularly (Fig. 4). As a result of similar peeling operation as in Example 1, a micro-pillar structure could be prepared, in which posts lined up regularly about each micropore to support it ruptured so that ultramicro-pillars lined up regularly (Fig. 5).

Example 3

A chloroform solution (having a polymer concentration of 4 mg/l) in which a polytetrahydrofurfuryl methacrylate having an average molecular weight of 200,000 was mixed with an amphiphilic polyacrylamide at a weight ratio of 10:1 were cast in varied amounts of 2.5, 5, 7.5 and 10 ml on a glass laboratory dish of 10 cm in diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 70% blown onto the solution in a flow rate of 2 l per minute to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure. An adhesive tape was then applied over the surface of the film, after which the tape was peeled off in a thickness direction to prepare a micro-pillar structure. SEM

observations indicated that structures with micro-pillars having a varying pillar spacing could be prepared depending on the amount of the solvent cast (Fig. 6).

Example 4

5 Eight (8) ml of chloroform solution (having a polymer concentration of 4 mg/l) in which a polystyrene was mixed with an amphiphilic polyacrylamide (compound 1Cap: dodecylacrylamide- ω -carboxyhexylacrylamide) at weight ratios of (a) 10:1, (b) 10:2, (c) 10:2.5 and (d) 10:3 were cast on a glass laboratory dish of 10 cm in diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 70% blown onto the solution in a flow rate of 3 l per minute to prepare porous thin films having a honeycomb pattern.

15 Each porous thin film was dissolved in 1-propanol by a 10-minute dipping, followed by washing with ethanol. After drying, SEM observations (Fig. 7) were performed. As a result, it was found that each sample piece could be sectioned off by peeling, yielding a structure in which

20 micro-pillars or micro-pillar patterns lined up regularly on the sectioned surfaces. For the purpose of comparison, a structure obtained by tape peeling operation was shown on the right side. As a result, it was found that the dissolution-of-the-polymer operation, too, was an

25 effective peeling means.

Example 5

Five (5) ml of a chloroform solution (having a

polymer concentration of 4 mg/l) in which a polystyrene was mixed with an amphiphilic polyacrylamide (compound 1Cap: dodecylacrylamide- ω -carboxyhexylacrylamide) at a weight ratio of 10:1 were cast on a glass laboratory dish of 10 cm in diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 70% blown onto the solution in a flow rate of 3 l per minute to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern. The thus obtained porous thin film was irradiated with ultrasonic waves (20 KHz, 15 W) for 5 minutes. As a result, it was shown that the honeycomb structure formed with the water droplets used as casts was cut at posts and micro-pillars were popped out. Through SEM observations, ultrasonic irradiation was shown to be an effective peeling means (Fig. 8).

Example 6

Eight (8) ml of a chloroform solution (having a polymer concentration of 4 mg/l) in which a polycarbonate having an average molecular weight of 29,000 was mixed with an amphiphilic polyacrylamide (compound 1Cap formally called dodecylacrylamide- ω -carboxyhexylacrylamide) at a weight ratio of 10:1 were cast on a glass laboratory dish of 10 cm in diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 70% blown onto the solution in a flow rate of 2 l per minute to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern (Fig. 9(a)). An adhesive tape was then

applied over the surface of the film, after which the adhesive tape was peeled off with the application of transverse shearing stress to prepare anisotropic micro-pillar structures (Figs. 9(b) and 9(c)). As a result of
5 SEM oblique observations, it was found that anisotropic micro-pillar structures having quite high regularity could be obtained on both a tape side and a glass laboratory dish.

Example 7

10 Six (6) ml of a chloroform solution (having a polymer concentration of 4 mg/l) in which a polystyrene having an average molecular weight of 1,000,000 was mixed with an amphiphilic polyacrylamide at a weight ratio of 10:1 were cast on a glass laboratory dish of 10 cm in
15 diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 70% blown onto the solution in a flow rate of 3 l per minute to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern (Fig. 10(a)). An adhesive tape was then applied over the
20 surface of the film, after which the adhesive tape was peeled off with the application of transverse shearing stress to prepare anisotropic micro-pillar structures (Figs. 10(b) and 10(c)). As a result of SEM oblique
25 observations, it was found that anisotropic micro-pillar structures having quite high regularity could be obtained on both a tape side and a glass laboratory dish.

Examples 8 to 13 are now given to show that the inventive micro-pillar structure, prepared from the

hydrophobic polymer, has a water-repellent surface as compared with an ordinary film structure (hereinafter called a plain film) or a honeycomb structure with no micro-pillars, prepared from the same material.

5 Example 8 and Comparative Examples 1, 2

Six (6) ml of a chloroform solution (having a polymer concentration of 4 mg/l) in which a polystyrene having an average molecular weight of 200,000 (Aldrich) was mixed with an amphiphilic polyacrylamide (compound
10 1Cap: dodecylacrylamide- ω -carboxyhexylacrylamide) at a weight ratio of 10:1 were cast on a glass laboratory dish of 10 cm in diameter, and the chloroform solvent was evaporated with a high-humidity air having a relative humidity of 80% blown onto the solution in a flow rate of
15 3 l per minute to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern. An adhesive tape was then applied over the surface of the film, after which the adhesive tape was peeled off to prepare anisotropic micro-pillar structures. Ten (10) μ l of distilled water were added drop-wise onto
20 each micro-pillar structure, and in 30 seconds later, the static contact angle with water was measured. For the purpose of comparison and control, the static contact angles with water of the surface of a polystyrene porous film and a plain film prepared using a chloroform solution
25 of the above polystyrene and Cap (at a weight ratio of 10:1) with a spin coater were measured. The static contact angles with water, as measured, are set out in

Table 1.

Example 9 and Comparative Examples 3, 4

Example 1 was repeated using a polymethyl methacrylate having an average molecular weight of 350,000 (Aldrich) instead of the polystyrene to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure, a micro-pillar structure and a plain film, and their static contact angles with water were measured. The results are set out in Table 1.

Example 10(c) and Comparative Examples 5, 6

Example 1 was repeated using a polycarbonate having an average molecular weight of 29,000 instead of the polystyrene to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure, a micro-pillar structure and a plain film, and their static contact angles with water were measured. The results are set out in Table 1.

Example 10(c) and Comparative Examples 5, 6

Example 1 was repeated using a polycarbonate having an average molecular weight of 29,000 instead of the polystyrene to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure, a micro-pillar structure and a plain film, and their static contact angles with water were measured. The results are set out in Table 1.

Example 11 and Comparative Examples 7, 8

Example 1 was repeated using a polytetrahydrofurfuryl methacrylate having an average molecular weight of 240,000 instead of the polystyrene to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure, a micro-

pillar structure and a plain film, and their static contact angles with water were measured. The results are set out in Table 1.

Example 12(e) and Comparative Examples 9, 10

5 Example 1 was repeated using a poly(ϵ -caprolactone) having a viscosity-average molecular weight of 40,000 (made by Wako Junyaku Co., Ltd.) instead of the polystyrene to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure, a micro-pillar structure and
10 a plain film, and their static contact angles with water were measured. The results are set out in Table 1.

Example 13(f) and Comparative Examples 11, 12

 Example 1 was repeated using a poly(glycolic acid-lactic acid) copolymer (available from Aldrich with a
15 composition ratio of 50:50) having a weight-average molecular weight of 40,000 to 75,000) instead of the polystyrene to prepare a porous thin film having a honeycomb pattern structure, a micro-pillar structure and
a plain film, and their static contact angles with water
20 were measured. The results are set out in Table 1.

Table 1

	Inventive/ Comparative	Polymer	Comparative Contact		Inventive Contact	
			Angle		Angle	
			Plain	Honeycomb	Micro-Pillars	
5	1/(1, 2)	Polystyrene	98° ±3°	120° ±2°	159° ±3°	
	2/(3, 4)	Polymethyl Methacrylate	96° ±3°	120° ±2°	158° ±4°	
	3/(5, 6)	Polycarbonate	97° ±3°	122° ±3°	162° ±3°	
	4/(7, 8)	Poly(tetrahydrofurfuryl- methacrylate)	85° ±3°	121° ±2°	158° ±2°	
10	5/(9, 10)	Poly(ε- caprolactone)	80° ±3°	120° ±2°	151° ±1°	
	6/(11, 12)	Poly(glycolic acid- lactic acid)				
15		50:50	91° ±1°	127° ±3°	164° ±2°	

Example 14 is now given to show that a micro-pillar structure having good wettability by water and rich hydrophilicity can be prepared by the application of hydrophilicity-imparting means to the surfaces of micro-pillars comprising polymers.

Example 14 (Surface Modification by Titanium Alkoxide

A polylactic acid (PLLA) and Cap were mixed together at a ratio of 1:1 to prepare 2.0 g/l of a chloroform solution. This solution was cast on a laboratory dish of 9 cm in diameter and a high-humidity air was blown to the solution to obtain a honeycomb film. An upper surface of the thus prepared film was peeled off with the use of an

adhesive tape to prepare a pillar (protuberance) structure.

Ten (10) ml of MilliQ water were added dropwise to each sample and, in 30 seconds later and 210 seconds later, the contact angle was measured. For the purpose of
5 control, similar experimentation was carried out using a plain film and a honeycomb pattern film, each of the same composition as mentioned above. By measurement, the contact angle with water was $101^{\circ} \pm 9^{\circ}$ for a plain film sample, $109^{\circ} \pm 2^{\circ}$ for a honeycomb sample, and $138^{\circ} \pm 2^{\circ}$ for
10 a pillar structure sample.

Each sample film was then immersed in a titanium alkoxide solution. The film became slightly cloudy, because of light scattering on the surface of the film on which titania gels having a high refractive index were
15 formed by the hydrolysis of the titanium alkoxide. Even after rinsing, there was no change in the cloudy surface. In other words, the titania gels would have been fixed to the film surface. The Cap polymer that was the amphiphilic polymer had a carboxyl group that would worked
20 as a scaffolding for growth of titania gels on the film surface.

When the titania gels were formed on the film surface, the contact angle in 30 seconds after dropwise addition of water droplets thereto was $39^{\circ} \pm 10^{\circ}$ for a
25 plain film sample, $19^{\circ} \pm 6^{\circ}$ for a honeycomb sample, and $31^{\circ} \pm 10^{\circ}$ for a pillar structure sample, indicating that the samples were made hydrophilic.

After the lapse of 210 seconds from the dropwise addition of water droplets, the contact angle became much smaller; that of the plain film sample decreased to $28^{\circ} \pm 6^{\circ}$, and those of the honeycomb and pillar structure samples decreased down to a level as small as could not detect any contact. The contact angle of the plain film was unlikely to become lower than a constant value, whereas the contact angle of the structured film became extraordinarily small, probably because the structured hydrophilic surface gave rise to capillary force that caused the liquid to spread gradually over the surface of the film.

Wenzel has reported that generally as a surface area becomes large (that is, a surface is provided with asperities), it works in such a way as to enhance the properties of the surface. An apparent contact angle θ_w is given by

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

Here r is the quotient of the area of a plain film divided by the surface area of a structured film, and θ is the contact angle of the plain film. In other words, the larger the surface area, the more enhanced the properties of the surface are. In this case, too, similar events appear to have occurred.

Example 15 (Impartation of Hydrophilicity by Ozone Treatment)

A polystyrene (having a molecular weight of 280,000,

Aldrich) and Cap were mixed together at a ratio of 10:1 to prepare 5.0 g/l of a solution. This solution (7.5 ml) was cast on a laboratory dish of about 9 cm in diameter, and a high-humidity air was blown to the solution to prepare a film. Some upper surface of the film was peeled off with the use of an adhesive tape to prepare a pillar structure. Each of the obtained films was measured in terms of contact angle. At this time, the contact angles of the honeycomb and pillar structure films were $114^{\circ} \pm 2^{\circ}$ and $158^{\circ} \pm 5^{\circ}$, respectively.

Then, the prepared film was treated by an ozone cleaner (NL-UV253 made by Nippon Laser Electronics Co., Ltd.), during which the contact angle on the film was measured every 30-minute ozone treatment. As a result, the contact angle was found to decrease slowly. However, the decrease in the contact angle of the honeycomb film was gentle; it kept a contact angle of about 70° even after a 180-minute treatment, whereas the pillar structure was more considerable than the honeycomb structure in terms of the decrease in the contact angle; the contact angle after the 180-minute treatment was about 30° . This would indicate that the effect of the surface shape is more enhanced by the ozone treatment.

Example 16

A honeycomb film prepared from a poly(glycolic acid-lactic acid) copolymer having a weight-average molecular weight of 40,000 to 75,000 (Aldrich) was sectioned off by

peeling in a thickness direction with the use of a tape to prepare a pillar structure. The surfaces of the pillars were immersed in a 1N aqueous solution of sodium hydroxide for 120 minutes, followed by washing with distilled water. 5 After drying, the static contact angle with water droplets was measured after the lapse of 30 seconds, and 120 seconds from the dropwise addition of water droplets. As a result, the film was found to have a contact angle of $164^{\circ} \pm 2^{\circ}$ before the immersion, but the contact angle of 10 the film after the immersion (30 seconds and 120 seconds) was $21^{\circ} \pm 5^{\circ}$ and about 0° , respectively.

Example 17

For surface coating, the surface of the pillar structure prepared in Example 16 was immersed in a 0.2 15 w/v% methanol solution of a poly(2-methoxyethyl acrylate) that was a water-insoluble, hydrophilic polymer and had a weight-average molecular weight of 85,000. After drying, the static contact angle with water droplets was measured after the lapse of 30 seconds, and 120 seconds from the 20 dropwise addition of water droplets. As a result, the film was found to have a contact angle of $164^{\circ} \pm 2^{\circ}$ before the coating, but the contact angle of the film after the coating (30 seconds and 120 seconds) was $29^{\circ} \pm 4^{\circ}$ and about 0° , respectively.

25 From the above results, it was found that the honeycomb and pillar structures can be made hydrophilic by surface chemical modification, and ozone oxidization.

Such films are expected to have possible applications to matrix materials, separation films or the like.

POSSIBLE UTILIZATION OF THE INVENTION IN THE INDUSTRY

5 According to the specific features of the invention that a dilute polymer solution is cast on a solid substrate using water vapor as casts to obtain a thin film having a fine regular pattern of honeycomb structure and the thins film is bisected by peeling in a thickness
10 direction, there can be provided quite an unheard-of material wherein micro-pillars are regularly lined up and formed on the peeled sections of the thin film. This novel material, because of having micro-pillars regularly lined up on its surface, could hereafter find applications,
15 with a great deal of advantages, in the following various fields: as chemical valves, DNA chips, protein chips and cyto-diagnosis chips, for cell culture engineering, as medical scaffolding materials, semiconductors, recording materials, separators, ion exchange membranes, battery
20 separator materials, optical materials for displays and light guides, catalyst carriers, cell culture substrates and anisotropic solid, electrically conductive materials, for micro-passageways, etc. In particular, the presence of micro-pillars makes it possible to provide a surface
25 well fit for a biochip surface that controls material flows in a constant direction, a low-friction-coefficient surface that reduces the resistance of air or water in a constant direction alone or the like. Such embodiments,

if anisotropy is imparted to micro-pillars to add further enhancements to their own advantages, could find wide applications in various fields and make a great deal of contribution to developments in the industry.

5

WHAT WE CLAIM IS:

1. A micro-pillar structure, characterized in that micro-pillars are regularly arranged on a substrate surface.

5 2. A micro-pillar structure having a water-repellent surface, characterized in that micro-pillars are regularly arranged on a substrate surface, and have water repellency.

3. A micro-pillar structure having a hydrophilic surface, characterized in that micro-pillars are regularly
10 arranged on a substrate surface, and are made hydrophilic by a hydrophilicity-imparting treatment.

4. A micro-pillar structure according to any one of claims 1 to 3, wherein said substrate and said micro-
15 pillars comprise a polymer and, if required, includes a modifier.

5. A micro-pillar structure according to any one of claims 1 to 4, wherein said substrate and said micro-pillars use as a precursor a porous honeycomb structure
20 comprising a polymer and, if required, including a modifier, and said structure is obtained by sectioning said precursor by peeling in a thickness direction.

6. A micro-pillar structure according to claim 5, wherein said precursor or the substrate obtained from said
25 precursor is in a thin-film form.

7. A micro-pillar structure according to any one of claim 1 to 5, wherein said micro-pillars are arranged at a length of 0.1 to 50 μm , a tip length of 0.01 to 20 μm

and a spacing of 0.1 to 100 μm .

8. A micro-pillar structure according to claim 4 or 5, wherein said polymer includes a hydrophobic or biodegradable polymer, and includes an amphiphilic polymer.

5 9. A micro-pillar structure according to claim 8, wherein said polymer comprises 50 to 99% of said hydrophobic polymer and/or said biodegradable polymer with the rest being said amphiphilic polymer.

10 10. A micro-pillar structure according to claim 8 or 9, wherein a polyester, a poly(meth)acrylate, a polycarbonate or a polystyrene is used as said hydrophobic or biodegradable polymer.

11. A micro-pillar structure according to any one of claims 1 to 10, characterized in that a solution having
15 a polymer dissolved in a hydrophobic organic solvent is cast on a substrate, said organic solvent is evaporated in a moist atmosphere to condense moisture contained in an atmosphere prevailing on a surface of said cast solution into micro-droplets, said micro-droplets are dispersed on
20 the surface of said cast solution or in said cast solution into a close-packed structure, said micro-droplets, condensed and dispersed on the surface of said cast solution or in said cast solution, are evaporated to obtain a porous honeycomb structure with said droplets
25 used as casts, and said porous honeycomb structure is at least bisected by peeling in a thickness direction, thereby obtaining honeycomb structures wherein micro-pillars are regularly formed and arranged by said

bisection on peeled sections.

12. A micro-pillar structure according to any one of claims 1 to 11, characterized in that said micro-pillars are oriented in any direction except for a vertical direction and set with anisotropy.

13. A micro-pillar structure according to claim 12, characterized in that said anisotropic micro-pillars are obtained by a peeling treatment including transverse shearing stress in such a way that when the porous honeycomb structure that is a micro-pillar precursor is sectioned by peeling in the thickness direction, the resulting micro-pillars are oriented in any direction except for the vertical direction.

14. A micro-pillar structure according to claim 3, wherein said hydrophilicity-imparting treatment is any one or a combination of a chemical modification treatment, an ozone oxidization treatment and an alkali treatment.

15. A process for preparing a micro-pillar structure, characterized in that a solution having a polymer dissolved in a hydrophobic organic solvent is cast on a substrate, said organic solvent is evaporated in a moist atmosphere to condense moisture contained in an atmosphere prevailing on a surface of said cast solution into micro-droplets, said micro-droplets are dispersed on the surface of said cast solution or in said cast solution into a close-packed structure, said micro-droplets, condensed and dispersed on the surface of said cast solution or in said cast solution, are evaporated to

obtain a porous honeycomb structure with said droplets used as casts, and said porous honeycomb structure is at least bisected by peeling in a thickness direction, thereby obtaining honeycomb structures wherein micro-
5 pillars are regularly formed and arranged by said bisection on peeled sections.

16. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 15, characterized in that said polymer is composed of a hydrophobic or biodegradable
10 polymer and an amphiphilic polymer and, if required, a modifier is incorporated therein.

17. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 16, wherein said polymer comprises 50 to 99% of said hydrophobic polymer and/or
15 said biodegradable polymer with the rest being said amphiphilic polymer.

18. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 16 or 17, characterized in that said hydrophobic or biodegradable polymer comprises a
20 polymer having a polyester, a poly(meth)acrylate, a polycarbonate or a polystyrene as a basic skeleton.

19. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 15, wherein said moist atmosphere is adjusted to a relative humidity of 50 to 95%.

25 20. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 15 or 19, characterized in that said atmosphere is an ordinary air atmosphere.

21. A process for preparing a micro-pillar

structure according to claim 15, characterized in that operation for evaporation of said organic solvent in said moist atmosphere is carried out by blowing an atmosphere having a high humidity onto an evaporation interface of
5 said organic solvent.

22. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 15, characterized in that peeling operation is carried out by use of an adhesive tape.

10 23. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 15, characterized in that peeling operation is carried out by dissolution of the polymer.

24. A process for preparing a micro-pillar
15 structure according to claim 15, characterized in that peeling operation is carried out by ultrasonic irradiation.

25. A process for preparing a micro-pillar structure according to any one of claims 15 to 24, characterized in that said micro-pillars are arranged at a
20 length of 0.1 to 50 μm , a tip length of 0.01 to 20 μm and a spacing of 0.1 to 100 μm .

26. A process for preparing a micro-pillar structure according to any one of claims 15 to 25 above, wherein said micro-pillars are oriented in any direction
25 except for a vertical direction and set with anisotropy.

27. A process for preparing a micro-pillar structure according to claim 26, characterized in that

said anisotropic micro-pillars are obtained by a peeling treatment with transverse shearing stress in such a way that when the porous honeycomb structure that is a micro-pillar precursor is sectioned by peeling in the thickness
5 direction, the resulting micro-pillars are oriented in any direction except for the vertical direction.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A solution having a polymer dissolved in a hydrophobic organic solvent is cast on a substrate, said organic solvent is evaporated in a moist atmosphere to
5 condense moisture contained in an atmosphere prevailing on a surface of said cast solution into micro-droplets, said micro-droplets are dispersed on the surface of said cast solution or in said cast solution into a close-packed structure, said micro-droplets, condensed and dispersed on
10 the surface of said cast solution or in said cast solution, are evaporated to obtain a porous honeycomb structure with said droplets used as casts, and said porous honeycomb structure is at least bisected by peeling in a thickness direction, thereby obtaining honeycomb structures wherein
15 micro-pillars or anisotropic micro-pillars are regularly formed and arranged by said bisection on the peeled sections.

The resulting structure, because of having a unique microstructure on its surface, possesses unique surface
20 properties as compared with a film-like structure free of any microstructure or a structure with irregular pillars. Such unique properties could produce striking advantages inclusive of prominent touch. The inventive micro-pillar structure is expected to have applications in limitless
25 technical fields, making a great deal of contribution to developments in the industry.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.